Chemismus der Entfernung von Arsen aus seinen Verbindungen mit Eisen, Kupfer, Nickel und Kobalt durch Erhitzen in Anwesenheit von Pyrit.

Von der

Technischen Hochschule zu Breslau zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. **Hanns-Walter Loose**

aus **Hausdorf**, Kr. Waldenburg.

Referent:
Prof. Dr.-Ing. **V. Tafel.**

Korreferent:
Prof. **E. Diepschlag.**

Tag der mündlichen Prüfung: 9. November 1931.

Breslau 1931

Druck der Breslauer Genossenschafts-Buchdruckerei, E. G. m. b. H.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Aufbau der Arbeit.

A. Einleitung. Seite

1. Bildungsmöglichkeiten der Speise 5
2. Konstitution der Speise 6
3. Weiterverarbeitung von Speise 7

B. Hauptteil.

I. Verhalten der Arsenide beim Erhitzen ohne Pyritzusatz 9

1. Theoretische Überlegungen 9
   Berechnung des Sauerstoffdruckes einiger Metalloxyde, der CO_2 und des As_2O_3. Physikalisch-chemische Betrachtungen über das Verhalten von Metallarseniden beim Erhitzen in verschiedenen Gasen.
2. Experimentelle Untersuchungen 20
3. Beurteilung und Zusammenfassung der Ergebnisse 23

II. Verhalten von Arseniden beim Erhitzen in Gegenwart von Pyrit 28

1. Theoretische Überlegungen über die Reaktionsmöglichkeiten in den verschiedenen Gasen und die zu erwartenden Reaktionen . 28
2. Experimentelle Untersuchungen 34
   a) in Luft 34
   b) im N_2-Strom 42
   c) im CO_2-Strom 47
   d) im H_2- und CO-Strom 54
3. Beurteilung und Zusammenfassung der Versuchsergebnisse . . . 58

C. Allgemeine Zusammenfassung und Schlußfolgerungen . . . 60

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543114_0037

A. Einleitung.

1. Bildungsmöglichkeiten von Speise.

Enthalten Erze, die einer Verhüttung im Schachtofen unterworfen werden, neben S, As und Sb erhebliche Mengen an Ni, Co, Cu und Fe, so scheidet sich, falls das Lösungsvermögen der übrigen Zwischenprodukte für die Arsenide überschritten wird, außer Schlacke und Stein noch Speise ab. Die Affinität zum S und As ist maßgebend dafür, ob die Metalle in die Speise oder in den Stein eintreten. Co und Ni haben die höchste Affinität zum As, neigen also vorwiegend zur Bildung von Speise, während bei Cu und Fe die Affinität zum S die zu As bei weitem überwiegt. Nach den bisherigen Anschauungen,[1]) die im Laufe der Untersuchungen jedoch nicht vollständig bestätigt werden, lassen sich die Affinitäten etwa in folgender Reihenfolge wiedergeben:

zu As: Co > Ni > Cu > Fe
zu S: Cu > Ni > Fe > Co.

Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Temperatur eine erhebliche Rolle spielt, wie es in neueren Untersuchungen[2]) über die Affinität der Metalle zum S auch experimentell nachgewiesen werden konnte. Bei S-Mangel der Beschickung wird das Fe in die Speise treten, sofern es nicht verschlackt, da das Cu die größte Affinität zum S besitzt, welche die zum As bei weitem überwiegt. Sind außer As und S die genannten Metalle in erheblichen Mengen vorhanden, so ist eine scharfe Trennung von Speise und Stein nach erfolgter gegenseitiger Sättigung auf Grund des Unterschiedes im spez. Gewicht möglich; im Mittel kann mit einem spez. Gewicht der Speise von 7,2 gerechnet werden, bei Stein mit 5,3. Die Umsetzungen von Metallsulfiden mit Metallarseniden unterliegen dem M.W.G. und verlaufen daher unvollständig, sie werden durch Konzentrationsverhältnisse und Temperatur beeinflußt. Die Bildung von Speise ist vor allem wegen ihres hohen Aufnahmevermögens für Pt und Au nachteilig; die Gewinnung der darin enthaltenen Metalle läßt sich bis heute nur mit erheblichen Kosten durchführen.

[1]) V. Tafel, Lehrbuch der Metallhüttenkunde, Bd. 2 S. 515.
[2]) Z. f. anorganische Chemie 194 (1930) S. 323.

2. Konstitution der Speise.

Für jedes Verfahren, das eine Entarsenizierung zum Ziel hat, ist eine Kenntnis des Aufbaues der Speisebildner von Wichtigkeit. Es besteht im Schrifttum eine große Anzahl von Angaben über die Konstitution der Speisen; aber erst die sehr eingehenden Untersuchungen von Friedrich haben die vielen, bis dahin vorhandenen Widersprüche, wenigstens in der Hauptsache, beseitigt. Die Bildung zahlreicher Verbindungen der Metalle mit As bzw. Sb erschwert die Untersuchungen, so daß über die binären Systeme zwar befriedigende Klarheit herrscht, doch sind ternäre Systeme kaum untersucht worden. Friedrich hat durch thermische Analyse die Erstarrungsdiagramme weitgehend festgelegt und an Hand von Schliffen die erstarrten Mischungen metallographisch auf ihre Gefügebestandteile untersucht. Vollständige Diagramme waren nicht zu erzielen, da der Dampfdruck des As bei den in Frage kommenden Temperaturen sehr hoch ist.

Friedrich fand in dem System Fe—As[3]) zwischen 91,6% und 44% Fe fünf verschiedene Kristallarten, unter denen sich mit Sicherheit die Verbindungen Fe_2As und Fe_3As_2 befinden, das Vorhandensein von FeAs ist wahrscheinlich. Als Schmelzpunkt wurde für Fe_2As 919°, für FeAs 1030° festgelegt. Fe_3As_2 ist das Produkt einer sich bei 800° vollziehenden chemischen Reaktion. Den niedrigsten Erstarrungspunkt liefern die Abkühlungskurven einer Legierung mit 70% Fe und 30% As bei 835°.

Sehr locker scheint das As in Cu-As-Legierungen[4]) gebunden zu sein. Die Schmelzkurve enthält ein sichtbares und ein verdecktes Maximum, denen die zwei Verbindungen Cu_3As und Cu_5As_2 entsprechen. Drei eutektische Grade wurden bei 683°, 711° und 603° nachgewiesen. Der Schmelzpunkt von Cu_3As liegt bei 830°, während für Cu_5As_2 ein verdecktes Maximum vorliegt, da sich Cu_5As_2 bei 710° in Cu_3As und As umlagert. Das Eutektikum von Cu mit Cu_3As liegt bei 683° und einem As-Gehalt von 22%. Cu hält bei 700° bis 4% As in fester Lösung.

Vollständige Löslichkeit in flüssigem Zustand bis 55,7% As stellte Friedrich im System Ni-As[5]) fest. Das 15 Zustandsfelder umfassende Schmelzdiagramm zeigt die primär erstarrenden Kristallarten Ni_5As_2 und NiAs, deren Temperaturmaxima bei 998° bzw. 968° liegen. Das Vorhandensein einer Verbindung Ni_3As_2 ist als unwahrscheinlich zu betrachten, sie bildet sich

[3]) Metallurgie 4 (1907) S. 129.
[4]) Metallurgie 2 (1905) S. 477.
[5]) Metallurgie 4 (1907) S. 215.

möglicherweise nach dem Erstarren der As-reicheren Schmelzen. Die in den Intervallen von 5,5% bis 33,5% und 35,7% bis 55,7% As beobachteten eutektischen Graden verlaufen bei 898° und 804°, die eutektischen Legierungen enthalten 27,8% bzw. 43,3% As. Festes Ni enthält bis zu 5,5% As gelöst. Ni-As-Legierungen zeigen keine besondere Neigung zum Saigern. Besonders spröde sind die Verbindungen Ni_5As_2 und NiAs. In der Nähe der Zusammensetzung Ni_5As_2 zeigen die Legierungen Anlauffarben, magnetisch sind nur Legierungen unter 29% As.

Im System Co-As sind am Aufbau folgende Kristallarten beteiligt: Mischkristalle mit höchstens 1% As, eine α- und eine β-Modifikation von Co_5As_2, sowie Co_2As und Co_3As_2. Bei 916° bilden die Mischkristalle des Co mit As und die β-Modifikationen von Co_5As_2 ein Eutektikum mit 30% As. Magnetisch sind nur die Legierungen von 0 bis 38% As, die Verbindung Co_2As ist unmagnetisch.

3. Verarbeitung der Speisen.

Die Verarbeitung der Speisen bezweckt eine Gewinnung der darin enthaltenden metallischen Bestandteile bzw. deren Trennung von As. Eine einmalige oxydierende Röstung führt nicht zum Ziel, da As neben dem flüchtigen As_2O_3 noch das nicht flüchtige As_2O_5 bildet, das mit den gleichzeitig entstandenen Metalloxyden Metallarsenate bilden kann, die sich durch erhebliche Temperaturbeständigkeit auszeichnen und nicht wie Metallsulfate durch thermische Dissoziation vollständig in Metalloxyd und As_2O_5 bzw. As_2O_3 zerlegbar sind. Die bei höherer Temperatur eintretende Arsenatbildung und die Neigung mancher der gebildeten Oxyde, z. B. des NiO, leicht zu verschlacken, wodurch erhebliche Metallverluste eintreten würden, bedingen die Wahl einer möglichst tiefen Rösttemperatur. Die Weiterverarbeitung des so gewonnenen Röstgutes kann im Schachtofen erfolgen, wobei eine konzentrierte Speise entsteht. Durch Wiederholung des Prozesses ist eine weitere Anreicherung erzielbar. Bei diesem Prozeß, vor allem aber im Flammofen, erfolgt neben einer Reduktion eine Zerlegung der Metallarsenate durch CaO, etwa nach:

$$n\ MeO \cdot As_2O_5 + m\ CaO = m\ CaO \cdot As_2O_5 + n\ MeO.$$

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, durch andere Verfahren eine weitgehende Entarsenizierung zu erreichen. Westcott[6]) behandelte die Produkte bei Temperaturen unterhalb 600° mit Cl_2; dabei verflüchtigen As und Fe als Chloride, während Ni und Co

[6]) V. Tafel, Lehrbuch der Metallhüttenkunde, Bd. 2 S. 556.

im Rückstand bleiben. In Perth Amboy erreicht Linville[7]) eine weitere Konzentration der Speise dadurch, daß er sie gemahlen mit S in einem Flammofen zusammenschmilzt, wodurch neben Kupfersteinbildung eine Konzentration der Speise erreicht wird. Diese Konzentrationsspeise wird unter Sodazusatz oxydierend geröstet, S dabei in Na_2SO_4, As in Na_3AsO_4, Sb in Na_3SbO_4 und die Metalle in Oxyde übergeführt. Beim Laugen des Röstgutes mit H_2O gehen Na_3AsO_4 und Na_2SO_4 im Gegensatz zu Na_3SbO_4 in Lösung. Die Laugen werden in Dorr-Eindickern vom Rückstand befreit, mitgelöste Cu-Mengen durch Na_2S als CuS entfernt. Die Weiterverarbeitung der Lauge auf kristallisiertes As-Salz erfolgt durch Eindampfen. Ähnlich wie beim Pyritschmelzen versuchte Harris[8]) die arsenidischen Erze des Kobalt-Distriktes unmittelbar zu verhütten. Die für die Durchführung des Prozesses notwendigen Wärmemengen werden durch Oxydation von 40% Retourspeise geliefert. Als Hauptreaktion hat die Verschlackung des Fe der Speise zu gelten; das hierbei freigewordene As kann als As_2O_3 verflüchtigen:

$$2\,FeAs + SiO_2 + O_2 = 2\,FeO \cdot SiO_2 + 2\,As$$
$$4\,As + 3\,O_2 = 2\,As_2O_3.$$

Auf der gleichen Tatsache der Entwicklung einer erheblichen Wärmemenge beim Oxydieren der Arsenide beruht der Vorschlag von Guillemain,[9]) Speise der Sinterröstung zu unterwerfen. Um ein Schmelzen des Gutes zu verhindern, wird die gemahlene Speise mit Kalkstein gemischt; es gelingt dann, eine restlose Entarsenizierung durchzuführen. Diedenhofen[10]) verbläst bei 160—170° in einem H.H.-Sintertopf ein Gemisch aus gemahlener Speise und $FeCl_2$, wobei As als $AsCl_3$ verflüchtigt wird. Rusden und Henderson[11]) versuchten eine direkte Elektrolyse und fanden 95,7% des Pt- und 94,6% des Au-Vorlaufens im Anodenschlamm.

Eine besondere Gruppe bilden die Verfahren, die eine Entarsenizierung durch Erhitzen in Gegenwart von Pyrit erreichen wollen. Nach einem Verfahren der Norddeutschen Affinerie (E.P. 286 285) werden die Speisen mit schwefelhaltigen Stoffen und Kohle gemischt und in Drehöfen oder besser in mehrherdigen, mit gekühlten Rührarmen versehenen Öfen ohne äußere Wärmezufuhr abgeröstet.

Über das Verhalten der Arsenide beim Erhitzen sind im Schrifttum nur wenige Angaben enthalten.

---

[7]) Metall und Erz (1926) S. 660.
[8]) V. Tafel, Lehrbuch der Metallhüttenkunde, Bd. 2 S. 556.
[9]) Metallurgie 4 (1907) S. 595.
[10]) Metall und Erz (1923) S. 425.
[11]) V. Tafel, Lehrbuch der Metallhüttenkunde, Bd. 2 S. 556.

Das System Fe-As ist von Diekmann und Mathesius[12]) untersucht worden. Eine Entarsenizierung von Eisenarseniden und Eisenerzen im CO_2-Strom lieferte befriedigende Werte. Friedrich[13]) erhitzte im Luftstrom eine Legierung mit 59,67% Cu und 40,33% As mehrere Stunden bei 315°; der Rückstand enthielt dann: 75,50% Cu, 11,93% As und 12,57% O_2. Im H_2-Strom ergab die gleiche Legierung 95,30% Cu und 4,68% As. Friedrich fand eine erhebliche Abhängigkeit des Röstbeginns von der Korngröße, im besonderen erkannte er die schwierige Röstung von Kobaltarseniden. Mit zunehmender Korngröße nahm die Reaktionsfähigkeit ab.

In einer bisher unveröffentlichten Arbeit aus dem Metallh. Inst. d. T. H. Breslau haben V. Tafel und G. Lampe für verschiedene Gase die günstigsten Arbeitsbedingungen festzustellen versucht, unter denen eine restlose Entarsenizierung durch Zugabe von Pyrit zu erreichen ist.[14]) Dabei wurde angenommen, daß das im FeS_2 locker gebundene S-Atom wirksam ist und mit As zur Bildung von flüchtigen Arsensulfiden führt. Für die Untersuchungen wurde eine sehr Cu-reiche, Fe-arme Speise verwendet. Als wesentlichstes Ergebnis war festzustellen, daß durch Zugabe von Pyrit eine weitgehende Entarsenizierung schon bei relativ niedriger Temperatur zu erreichen ist. Der Prozeß ist keineswegs an das Vorhandensein einer O_2-haltigen Gasphase gebunden, sondern es konnten auch im N_2-Strom und unter Luftabschluß hohe Werte der As-Verflüchtigung erreicht werden.

Zweck der vorliegenden Arbeit soll es sein, die zur Entarsenizierung führenden chemischen Umsetzungen für verschiedene Gase klar zu stellen.

B. Hauptteil.

I. Verhalten von Metallarseniden beim Erhitzen ohne Pyritzusatz.

1. Theoretische Überlegungen.

Die Untersuchungen sollen sich auf das Verhalten der wichtigsten Speisebestandteile beschränken, als welche die Arsenide des Fe, Cu, Ni und Co gelten können. Es liegt nahe, zunächst Versuche auszuführen, die sich mit dem Verhalten dieser Arsenide

---

[12]) Stahl und Eisen (1913) S. 1207.
[13]) Metallurgie 2 (1905) S. 488.
[14]) Metall und Erz (1931) S. 422.

beim Erhitzen in verschiedenen Gasen auf verschiedene Temperaturen ohne Pyritzusatz befassen. Neben der Feststellung der Höhe der Werte der As-Verflüchtigung soll der Vorgang erfaßt werden, der zur Entarsenizierung führt. In einem späteren Teil der Arbeit bleibt dann vergleichsweise die Einwirkung eines Zusatzes von Pyrit zu untersuchen.

Beim Erhitzen der Arsenide ohne Pyritzusatz sind theoretisch zwei Möglichkeiten vorhanden, die eine As-Verflüchtigung bedingen können. Entweder erfolgt beim Erhitzen lediglich eine Dissoziation höherer Arsenverbindungen in niedrigere Arsenizierungsstufen bzw. in Metall und As, oder aber es handelt sich um einen rein chemischen Vorgang, bei dem z. B. der Unterschied der Metalle in ihrer Affinität zu O_2 gegenüber As eine Rolle spielt.

Wir bezwecken eine Verflüchtigung von As und arbeiten am besten im bewegten Gasstrom. Dadurch erreichen wir, daß das chemische Gleichgewicht der Reaktion $MeAs \rightleftharpoons Me + As$ nach der Seite der Metallbildung verschoben wird, da der Partialdruck des As-Dampfes durch dauernde Ableitung immer gering gehalten wird. Außerdem gelingt so eine rasche Trennung der Gasphase vom Rückstand. Es wäre ein großer Vorteil, wenn der Prozeß der Entarsenizierung im Luftstrom durchführbar wäre, da damit für seine praktische Durchführung in technischer und wirtschaftlicher Hinsicht die geringsten Schwierigkeiten verbunden wären. Wir führen unsere Untersuchungen deshalb zunächst im Luftstrom aus und stellen ihnen solche in einem inerten Gasstrom (N_2) gegenüber, um den Einfluß des O_2 auszuschalten. Wenden wir außerdem noch ein beliebiges O_2-haltiges Gas mit geringerem O_2-Druck als Luft an, z. B. CO_2, so dürfte eine einwandfreie Klärung der Vorgänge in oxydierender Atmosphäre möglich sein. Diesen Versuchen sollen noch Versuche in reduzierender Atmosphäre folgen. Hierbei ist zunächst an ein Erhitzen im CO-Strom zu denken, analog den Verhältnissen im Schachtofen. CO unterliegt aber bei mittlerer Temperatur dem Zerfall nach der Boudouardschen Gleichung $2\,CO \rightleftharpoons C + CO_2$; dabei könnte durch die entstehenden Produkte eine Beeinflussung der Reaktion eintreten. Deshalb werden noch Untersuchungen mit einem Reduktionsmittel ausgeführt, das keinen Nebenreaktionen unterliegt, wir wählen zu diesem Zweck H_2.

Für die folgenden Betrachtungen sehen wir von einer Dissoziation in niedrigere Arsenizierungsstufen ab und betrachten den Vorgang $MeAs \rightleftharpoons Me + As$. Beim Erhitzen eines Metallarsenides in einem Gas, das O_2 in freier oder gebundener Form enthält, sind theoretisch folgende Möglichkeiten gegeben:

a) Der Sauerstoffdruck der Gasphase ist höher als die Tensionen der in Betracht kommenden Oxyde des Metalls und des As; hier findet Oxydation von Metall und As statt.

b) Der Sauerstoffdruck der Gasphase ist kleiner als der Sauerstoffdruck der Oxyde; es tritt entweder keine Änderung oder eine einfache Dissoziation in Me und As ein.

c) Der Sauerstoffdruck der Gasphase ist höher als der des Metalloxydes, aber kleiner als der des Arsenoxydes; man erhält dann MeO und As.

d) Der Sauerstoffdruck der Gasphase ist kleiner als der des Metalloxydes aber größer als der des Arsenoxydes; hier gewinnt man Me und As_2O_3.

Um für ein beliebiges O_2-haltiges Gas den Reaktionsverlauf zunächst theoretisch zu erfassen, ist es erforderlich, die O_2-Drücke der in Betracht kommenden Oxyde und Gase zu bestimmen.

Die Möglichkeit, die Sauerstofftensionen zu berechnen, ist durch Anwendung der allgemeinen Gleichung der Temperaturfunktion von Kp gegeben:

$$\lg Kp = -\frac{W_0'}{4{,}571\ T} + \frac{\Sigma\, C_{p_0}}{4{,}571}\lg T + \int_0^T \frac{1}{4{,}571}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\,\Sigma\, C'_T \cdot dT + I \quad [15])$$

Hierin bedeutet W_0' die Wärmetönung der Reaktion beim abs. Nullpunkt der Temperatur, das Glied mit Cp_0 enthält die von der Temperatur unabhängigen Molekularwärmen, das Glied mit C'_T enthält den temperaturveränderlichen Teil. Zur Berechnung ist demnach die Kenntnis der Molekularwärmen der reagierenden Stoffe und ihres Temperaturverlaufes von der Temperatur T bis in die Nähe des abs. Nullpunktes erforderlich. Derartige Werte liegen für Metalloxyde nur vereinzelt vor, für die auszuführende Berechnung reicht jedoch eine ungefähre Bestimmung der Lage des Gleichgewichtes aus. Es wird daher die Nernstsche Näherungsformel für die Berechnung der Sauerstoffdrucke gewählt:

$$\lg K_p = -\frac{W'}{4{,}571\ T} + \Sigma\nu \cdot 1{,}75 \cdot \lg T + \Sigma\nu i'.$$

Die in dieser Gleichung gegenüber der allgemeinen eingeführten Vereinfachungen sind folgende:

a) An Stelle von W_0' wird die bei Zimmertemperatur gemessene oder anderweitig berechnete Wärmetönung W' eingesetzt und angenommen, daß die Reaktionswärme von der Temperatur unabhängig ist.

---

[15]) Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie (1922) S. 282.

b) Erhebliche Vereinfachungen treten in den Gliedern auf, die die wahren Molekularwärmen enthalten. Hier wird für jede Gasmolekel der Wert 3,5 eingesetzt, während für sämtliche festen oder flüssigen Substanzen der Wert 0 eingesetzt wird. Das Glied mit dem Doppelintegral fällt dann fort, das lg T enthaltende Glied nimmt dann die Form $\Sigma\nu \cdot 1{,}75 \lg T$ an, $\Sigma\nu$ bedeutet dann die Zahl der verschwindenden vermindert um die Zahl der entstehenden Gasmolekeln.

c) Eine weitere Änderung erfährt das Glied, das die chemischen Konstanten enthält. Dampfdruckmessungen haben nur eine beschränkte Anzahl von Werten geliefert. Nernst errechnete aus Gleichgewichten eine Anzahl solcher Werte, sog. „konventionelle" chemische Konstanten i'.

Die Näherungsformel liefert um so bessere Werte, je geringer die bei der Reaktion auftretende Änderung der Molzahlen ist. Die besten Werte werden für $\Sigma\nu = 0$ erhalten. Während für solche Fälle eine gute Übereinstimmung von Rechnung und Experiment vorhanden ist, findet man für $\Sigma\nu > 0$ erhebliche Abweichungen, die um so stärker sind, je größer W' ist.

In der Reaktionsgleichung

$$2\,MeO \rightleftharpoons 2\,Me + O_2$$

tritt nur O_2 als Gasphase auf, zwischen den beiden festen Phasen Me und MeO sind nach dem Verteilungssatz die Partialdrücke, bzw. die Konzentrationen im Dampfraum bei einer bestimmten Temperatur konstant, $\Sigma\nu$ ist dann $= -1$, die konventionelle Konstante wird $\Sigma\nu\ i' = i'_{O_2} = 2{,}8$, so daß die Näherungsgleichung folgende Form annimmt:

$$\lg p_{O_2} = -\frac{W'}{4{,}571\ T} + 1{,}75 \lg T + 2{,}8.$$

Für W' wurden folgende Werte eingesetzt:

$Fe + \frac{1}{2} O_2 = FeO$	$+ 65{,}700$ Kcal.	(Landolt-Börnstein	II, S. 1527)
$Ni + \frac{1}{2} O_2 = NiO$	$+ 57{,}900$ „	(„ „	II, „ 1530)
$2\,Cu + \frac{1}{2} O_2 = Cu_2O$	$+ 40{,}800$ „	(„ „	II, „ 1531)
$Co + \frac{1}{2} O_2 = CoO$	$+ 54{,}000$ „	(„ „	II, „ 1529)

In der Mehrzahl der Fälle beobachteten wir bei der Sauerstoffabgabe der höheren Oxyde nicht das Auftreten des Metalles, sondern zunächst die Bildung der niedrigeren Oxyde. Wir können uns also auf die Berechnung der untersten Oxydationsstufe beschränken.

Sauerstoffdrucke in at, ber. nach der Nernstschen Näherungsgleichung.

Temp. abs.	$2\,Cu_2O \rightleftharpoons 2\,Cu + O_2$	$2\,CoO \rightleftharpoons 2\,Co + O_2$	$2\,NiO \rightleftharpoons 2\,Ni + O_2$	$2\,FeO \rightleftharpoons 2\,Fe + O_2$
400	$5{,}2966 \cdot 10^{-38}$	$1{,}9320 \cdot 10^{-52}$	$1{,}0471 \cdot 10^{-56}$	$3{,}7498 \cdot 10^{-65}$
500	$6{,}5917 \cdot 10^{-29}$	$1{,}8535 \cdot 10^{-40}$	$7{,}178 \cdot 10^{-44}$	$1{,}0544 \cdot 10^{-50}$
600	$8{,}1096 \cdot 10^{-23}$	$1{,}9231 \cdot 10^{-32}$	$2{,}7479 \cdot 10^{-35}$	$5{,}5590 \cdot 10^{-41}$
700	$1{,}888 \cdot 10^{-18}$	$1{,}0618 \cdot 10^{-26}$	$3{,}8815 \cdot 10^{-29}$	$3{,}4435 \cdot 10^{-34}$
800	$3{,}6644 \cdot 10^{-15}$	$2{,}2131 \cdot 10^{-22}$	$1{,}6033 \cdot 10^{-24}$	$8{,}7300 \cdot 10^{-29}$
900	$1{,}3614 \cdot 10^{-12}$	$5{,}2000 \cdot 10^{-19}$	$6{,}4714 \cdot 10^{-21}$	$1{,}0593 \cdot 10^{-24}$
1000	$1{,}5704 \cdot 10^{-10}$	$2{,}6485 \cdot 10^{-16}$	$5{,}2000 \cdot 10^{-18}$	$1{,}9953 \cdot 10^{-21}$
1100	$7{,}8163 \cdot 10^{-9}$	$4{,}3451 \cdot 10^{-14}$	$1{,}2259 \cdot 10^{-15}$	$9{,}6830 \cdot 10^{-19}$
1200	$2{,}099 \cdot 10^{-7}$	$3{,}1623 \cdot 10^{-12}$	$1{,}1940 \cdot 10^{-13}$	$1{,}6983 \cdot 10^{-16}$
1300	$3{,}2885 \cdot 10^{-6}$	$1{,}1885 \cdot 10^{-10}$	$5{,}7810 \cdot 10^{-12}$	$1{,}3614 \cdot 10^{-14}$
1400	$3{,}6983 \cdot 10^{-5}$	$2{,}2733 \cdot 10^{-9}$	$1{,}6750 \cdot 10^{-10}$	$6{,}0673 \cdot 10^{-13}$

Berechnung des Sauerstoffdruckes der Kohlensäure.

Der Gang der Berechnung wird sich von dem der Ermittelung der Sauerstofftensionen der Metalloxyde erheblich unterscheiden. Dort handelte es sich um Reaktionen zwischen festen und gasförmigen Körpern, wobei die Partialdrucke der festen Phasen nicht berücksichtigt zu werden brauchten. Bei der Reaktion $2\,CO + O_2 \rightleftharpoons 2\,CO_2$ haben wir einen umkehrbaren Vorgang zwischen gasförmigen, völlig miteinander mischbaren Stoffen, die in der homogenen Gasphase alle gleichzeitig nebeneinander vorhanden sind und dort miteinander ins Gleichgewicht treten. Reaktionen in homogenen Systemen folgen dem M.W.G., das in diesem Falle folgende Form annimmt:

$$k = \frac{[CO]^2\,[O_2]}{[CO_2]^2}$$

Geht man von $2\,n_0$ Molen CO_2 aus, so betragen die Molzahlen nach der Dissoziation bei einem Dissoziationsgrad x:

CO_2	$2\,n_0\,(1 - x)$
CO	$2\,n_0\,x$
O_2	$n_0\,x$
insgesamt	$n = n_0\,(2 + x)$.

Setzt man die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer in der Gleichung des M.W.G. ein, so wird

$$C_{CO_2} = \frac{2\,n_0\,(1 - x)}{v}$$

$$C_{CO} = \frac{2\,n_0\,x}{v}$$

$$C_{O_2} = \frac{n_0\,x}{v}$$

bzw. eingesetzt

$$K_c = \frac{4\,n_0^2\,x^2 \cdot n_0\,x \cdot v^2}{v^2 \cdot v \cdot 4\,n_0^2\,(1-x)^2} = \frac{n_0\,x^3}{v\,(1-x^2)}.$$

Führt man nun aus

$$p \cdot v = n \cdot R \cdot T$$

den Gesamtdruck ein, so wird

$$v = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{n_0 \cdot (2+x)\,R \cdot T}{p};$$

nach Einführung dieses Wertes in die Gleichung für K_c erhält man für

$$K_c = \frac{p \cdot x^3}{(1-x)^2\,(2+x)}$$

Da für die angewendeten Versuchstemperaturen mit einem kleinen Dissoziationsgrad gerechnet werden kann, vereinfacht sich die Gleichung zu

$$K_p = \frac{p \cdot x^3}{2}.$$

Bei $p = 1$ at. wird dann $K_p = \frac{x^3}{2}$

$$\lg K_p = 3 \cdot \lg x - \lg 2.$$

Zur Ermittelung der Reaktionskonstante K_p als Funktion der Temperatur dient die von Eucken und Fried[16]) angegebene Gleichgewichsformel, deren allgemeine Form lautet:

$$\lg K_p = -\frac{W_0}{4{,}571 \cdot T} + \Sigma\,\frac{C_0}{1{,}986}\lg T + \frac{1}{4{,}571}\Sigma\Phi + i_k.$$

Hierin bedeutet W_0 die positive Wärmetönung der betreffenden Reaktion bei $T = 0$. C_0 bedeutet den temperaturunabhängigen Teil der Molwärme der einzelnen Reaktionsteilnehmer, Φ ist eine Funktion, die die Temperaturabhängigkeit der spez. Wärmen berücksichtigt, i_k ist die betreffende chemische Konstante der Reaktion. Die spez. Wärmen lassen sich entweder in einer Reihe nach ganzen Potenzen von T darstellen, oder man bedient sich der Funktionen von Einstein oder Debye. Im Falle des Kohlensäuregleichgewichtes lautet dann die Gleichung:

$$\lg K_p = -\frac{133\,250}{4{,}571\,T} + \left(-2\tfrac{7}{2} + \tfrac{7}{2} + 2\tfrac{7}{2}\right)\lg T + \frac{1}{4{,}571} \cdot 2 \cdot \frac{2}{3}\left[\psi\left(\frac{900}{T}\right) + \psi\left(\frac{3500}{T}\right)\right] + 0{,}8$$

[16]) Zeitschrift für Physik (1924) S. 36.

weil C_0 sowohl für CO_2 als auch für CO und O_2 den Wert $\frac{7}{2}$ R besitzt und die Molwärmen des O_2 sowie des CO weitgehend temperaturunabhängig sind. Die Molwärme des CO_2 ist dagegen stark temperaturabhängig, was durch die Einsteinsche Funktion $\psi(x) = -3\,R \cdot (e^x - 1) + 3\,R\,x$ berücksichtigt wird, deren Werte bei Nernst in Tabellen zusammengestellt sind, durch das dritte Glied werden die von den inneren Freiheitsgraden stammenden Anteile der Molwärme in Rechnung gestellt.

$$\lg K_p = 3 \lg x - \lg 2 = -\frac{133\,250}{4{,}571\,T} + 3{,}5 \lg T + \frac{1}{4{,}571}\,2 \cdot \frac{2}{3}\left[\psi\left(\frac{900}{T}\right) + \psi\left(\frac{3500}{T}\right)\right] + 0{,}8$$

$$3 \lg x = -\frac{133\,250}{4{,}571\,T} + 3{,}5 \lg T + \frac{1}{4571}\,2 \cdot \frac{2}{3}\left[\psi\left(\frac{900}{T}\right) + \psi\left(\frac{3500}{T}\right)\right] + 0{,}8 + 0{,}30103$$

Berechnung des Sauerstoffdruckes der Kohlensäure.

t °C	$\frac{133250}{4{,}571\,T}$	$3{,}5 \lg T$	$\psi\left(\frac{900}{T}\right)$	$\psi\left(\frac{3500}{T}\right)$	$\frac{1}{4 \cdot 571} \cdot 2 \cdot \frac{2}{3}\left[\psi\left(\frac{900}{T}\right)+\psi\left(\frac{3500}{T}\right)\right]$	$3 \lg x$	$\lg x$	x	P_{O_2}
600	33,39	10,29	2,62	0,107	0,8	0,80—22	0,93 —8	$8{,}512 \cdot 10^{-8}$	$4{,}256 \cdot 10^{-8}$
700	29,93	10.46	3,015	0,164	0,93	0,56—18	0,187—6	$1{,}538\ 10^{-6}$	$0{,}769 \cdot 10^{-6}$
800	27,80	10,57	3.39	0,231	1,06	0,93—16	0,977—6	$9{,}484 \cdot 10^{-6}$	$4{,}742 \cdot 10^{-6}$
900	24,85	10,74	3,725	0,309	1,18	0,09—12	0,03 —4	$1{,}072 \cdot 10^{-4}$	$0{,}5036 \cdot 10^{-4}$
1000	22,90	10,86	4,04	0,392	1,30	0,26—10	0,585—4	$3{,}846 \cdot 10^{-4}$	$1{,}923 \cdot 10^{-4}$

Ein Vergleich der Werte mit den berechneten Sauerstofftensionen der Oxyde zeigt, daß der Sauerstoffdruck der CO_2 größer ist als der der in Frage kommenden Metalloxyde. Nach diesen Berechnungen kommt Cu den CO_2-Werten am nächsten, es dürfte also hier die geringste Oxydation durch CO_2 eintreten. Es soll im folgenden versucht werden, auf anderem Wege diese Behauptung thermochemisch zu beweisen.

Betrachten wir die Reaktion

$$Me + CO_2 \rightleftharpoons MeO + CO,$$

in der Me ein beliebiges zweiwertiges Metall darstellt und MeO als fester Bodenkörper vorliegt. Die Reaktion verläuft ohne Volumenänderung, und die Gleichgewichtskonstante lautet dann nach Einführung der Partialdrücke $K_p = \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$, da nach dem Verteilungssatz die Partialdrücke der beiden festen Phasen

im Dampfraum bei einer bestimmten Temperatur konstant gesetzt werden können. Nun dissoziiert CO_2 aber bei höherer Temperatur nach

$$2\ CO_2 \rightleftharpoons 2\ CO + O_2,$$

es entspricht jeder Temperatur ein bestimmter Sauerstoffdruck, der sich leicht aus der Gleichgewichtskonstanten ermitteln läßt.

$$K_p = \frac{p^2_{CO} \cdot p_{O_2}}{p^2_{CO_2}}$$

$$p_{O_2} = K_p \left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right)^2.$$

Zu jeder Temperatur gehört aber auch ein Sauerstoffdruck des Metalloxydes, das ebenfalls der Dissoziation unterliegt nach

$$2\ MeO \rightleftharpoons 2\ Me + O_2.$$

Liegen Me und MeO als feste Phasen vor, so brauchen die Partialdrucke nicht berücksichtigt zu werden, und es wird $K_p' = p'_{O_2}$. Wenn in der oben genannten Reaktion Gleichgewicht herrschen soll, so müssen der Sauerstoffdruck der CO_2 und der des MeO übereinstimmen, es muß die Bedingung erfüllt sein:

$$p_{O_2} = p'_{O_2} = K_p \cdot \left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right)^2$$

$$\frac{p^2_{CO_2}}{p^2_{CO}} = \frac{p'_{O_2}}{K_p}$$

$$x = \sqrt{\frac{K_p}{p'_{O_2}}} = \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}.$$

Es ergibt sich daraus, daß für das Gleichgewicht zwischen Me, MeO, CO und CO_2 ein ganz bestimmtes Verhältnis zwischen den beiden Gasen maßgebend ist; keine Rolle spielt dagegen das absolute Verhältnis des Druckes und der Konzentration, denn der Wert x kann unter den verschiedensten Druckverhältnissen bestehen. Wird das Verhältnis

$$\sqrt{\frac{K_p}{p'_{O_2}}} > x, \text{ so tritt Reduktion ein,}$$

$$\sqrt{\frac{K_p}{p'_{O_2}}} < x, \text{ so tritt Oxydation ein.}$$

Für die weitere Auswertung des Wertes x ist demnach die Kenntnis der Sauerstofftensionen des Oxydes und die Gleichgewichtskonstante der CO_2 erforderlich.

Von den hier in Betracht kommenden Metallen sind in den Tabellen von Landolt-Börnstein II, S. 1531 die folgenden Sauerstofftensionen angegeben:

$4\,CuO \rightleftharpoons 2\,Cu_2O + O_2$		$2\,Co_3O_4 \rightleftharpoons 6\,CoO + O_2$	
900°	12,6 mm	800°	10 mm
940°	29,6 „	850°	28 „
1000°	97,2 „	900°	144 „
1040°	201,6 „	910°	183 „
1080°	401,0 „	950°	521 „
1100°	557,1 „	970°	765 „

Für die Reaktion $2\,Cu_2O \rightleftharpoons 4\,Cu + O_2$ liegen keine Messungen vor, wohl wegen der Löslichkeit von Cu_2O in Cu. Nach der Nernstschen Reaktionsisochore ist die Größe des Zersetzungsdruckes von der Wärmetönung, den Molwärmen der festen und gasförmigen Phasen und der chemischen Konstanten abhängig. Die in beiden Fällen auftretende Gasphase ist O_2; die Wärmetönungen betragen

$$2\,Cu + \tfrac{1}{2}\,O_2 = Cu_2O + 40800\ \text{cal.}$$
$$Cu_2O + \tfrac{1}{2}\,O_2 = 2\,CuO + 39700\ \text{cal.},$$

liegen also nahe zusammen, es lassen sich in erster Annäherung die Tensionen des CuO einsetzen. Ungünstiger liegt der Fall beim Co; hier gelten folgende Wärmetönungen:

$$6\,Co + 4\,O_2 = 2\,Co_3O_4 + 2 \cdot 193400\ \text{cal.}$$
$$6\,Co + 3\,O_2 = 6\,CoO + 6 \cdot 57500\ \text{cal.}$$

Der Unterschied der Wärmetönungen beträgt hier 41 800 cal., eine Verwendung der Co_3O_4-Tensionen ist also in diesem Falle nicht statthaft. Für NiO liegt nur die Angabe von Foote und Smith vor, die für 1245° einen Sauerstoffdruck von 18 mm angeben. Bei dem System $Fe\text{-}O_2$ ist eine direkte Messung des Sauerstoffdruckes nur am System $3\,Fe_2O_3 = 2\,Fe_3O_4 + \tfrac{1}{2}\,O_2$ möglich. Wir beschränken unsere Berechnungen daher auf die Reduzierbarkeit des Cu.

Zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten dient wieder die von Eucken und Fried angegebene Form (siehe S. 14).

Werte für K_p.

t o C	lg Kp	Kp
600	−23,1	$7{,}844 \cdot 10^{-24}$
700	−19,6	$2{,}514 \cdot 10^{-20}$
800	−17,49	$3{,}236 \cdot 10^{-18}$
900	−14,49	$3{,}236 \cdot 10^{-15}$
1000	−12,54	$2{,}884 \cdot 10^{-13}$

Jetzt läßt sich aus $x = \sqrt{\frac{K_p}{p'_{O_2}}}$ das Verhältnis $\frac{CO}{CO_2}$ berechnen, so ergibt sich z. B. für 900°:

$$x = 1{,}6 \cdot 10^{-8}$$

Das bedeutet aber, daß die Reaktion $2\,Cu + CO_2 \rightleftharpoons Cu_2O + CO$ nur in geringem Umfange stattfindet. Entsprechend den Sauerstoffdrucken ist mit der stärksten Oxydation durch CO_2 beim Fe zu rechnen, Ni und Co werden Werte annehmen, die zwischen diesen liegen. In Luft mit dem Sauerstoffdruck 0,21 at. findet dagegen starke Oxydation der Metalle statt.

Berechnung des Sauerstoffdruckes von As_2O_3.

Da die Temperaturabhängigkeit der Molwärmen nicht bekannt ist, wird wie zur Berechnung der Sauerstofftensionen der Metalloxyde auch hier die Nernstsche Näherungsgleichung angewendet auf die Reaktion

$$2\,As_2 + 3\,O_2 \rightleftharpoons 2\,As_2O_3 + 2 \cdot 154700\ cal.$$

Rechnet man die Anzahl der verschwindenden Molekel negativ, die der entstehenden positiv, so wird $\Sigma\nu = +3$. Wie bereits festgestellt wurde, liefert die Näherungsgleichung um so bessere Werte, je kleiner $\Sigma\nu$ ist, da hiermit das Glied getroffen wird, das die stärksten Vereinfachungen bei der Bildung der Näherungsgleichung erhalten hat. Es werden also die Unsicherheiten bei $\Sigma\nu = 3$ bedeutend größer sein als für $\Sigma\nu = 0$, um so größer, je höher die Wärmetönung der Reaktion ist, die in diesem Falle beträchtlich ist. Als weiterer Nachteil ergibt sich, daß weder für As noch für As_2O_3 die Größen der chemischen Konstanten bekannt sind, es wird deshalb $C_{As_2} = C_{As_2O_3} = 3$ gesetzt, i wird dann

$$i = \Sigma\nu\, C = 2\,C_{As_2} + 3\,C_{O_2} - 2\,C_{As_2O_3} = 2 \cdot 3 + 3 \cdot 2{,}8 - 2 \cdot 3 = 8{,}4$$

Setzen wir die Werte der Molzahlen bei einem Dissoziationsgrad x in die Gleichung der M.W.G. ein und führen die Auswertung mit der Nernstschen Nährungsgleichung durch, so ergibt sich, daß der Sauerstoffdruck des As_2O_3 von der gleichen Größenordnung ist wie der der CO_2, z. B. bei 1000°

$$p_{O_2} \text{ in } CO_2 = 1{,}923 \cdot 10^{-4}$$
$$p_{O_2} \text{ in } As_2O_3 = 2{,}276 \cdot 10^{-4}$$

Beide sind aber höher als der Sauerstoffdruck der Metalloxyde. Dieser Rechnung haften einige Unsicherheiten an, doch dürfte sie das qualitativ richtige Ergebnis geliefert haben, daß im CO_2-Strom das As einer Oxydation nicht

unterliegt; doch können sich Metalloxyde bilden, am stärksten dürfte Fe der Oxydation unterliegen, am geringsten Cu. Im Gegensatz dazu tritt im Luftstrom Oxydation von As und Metall ein, da hier der Sauerstoffdruck 0,21 at. beträgt. Diese Befunde entsprechen den Möglichkeiten c und a, wie wir sie vorher (siehe S. 11) angegeben haben. Fall d scheidet nach diesen Überlegungen aus, da der Sauerstoffdruck der in Betracht kommenden Metalloxyde kleiner ist als der des As_2O_3, in einer O_2-haltigen Gasphase findet immer erst Bildung von MeO statt. Um die Bedingungen des Falles b zu erfüllen, wäre nach unseren Betrachtungen das Vorhandensein einer Gasphase erforderlich, deren Sauerstoffdruck kleiner ist als der der betreffenden Oxyde. Theoretisch wäre eine solche Zerlegung im absoluten Vakuum möglich; nach den Berechnungen der Sauerstoffdrucke dürfte ein solches Vakuum, wie es z. B. zur Zerlegung des FeO bei 1000° erforderlich wäre, nur einen O_2-Druck von 10^{-22} at. enthalten, was aber außerhalb des praktisch Erreichbaren liegt. Versuche, wie sie Fall b vorsieht, scheiden deshalb praktisch aus.

Wir hatten bei den bisherigen Betrachtungen zunächst immer nur die Bildung des flüchtigen As_2O_3 angenommen, müssen jedoch auch noch das nichtflüchtige As_2O_5 berücksichtigen, dessen Bildung auf verschiedenen Wegen erfolgen kann.

1. As_2O_3 wird durch den O_2 der Luft direkt oxydiert,
2. durch Kontaktwirkung,
3. höhere Metalloxyde wirken oxydierend, z. B. $4\,CuO + As_2O_3 = 2\,Cu_2O + As_2O_5$.

Mit gleichzeitig entstehenden Metalloxyden tritt Arsenatbildung ein. Arsenate lassen sich nicht im gleichen Maße wie die Sulfate durch thermische Dissoziation in Oxyde zerlegen; am wenigsten beständig sind die Arsenate des Fe, sehr beständig sind die des Ni und Co (vgl. S. 27).

Im inerten Gasstrom sind beim Erhitzen von Arseniden theoretisch nur zwei Möglichkeiten vorhanden: Entweder findet überhaupt keine Änderung statt, oder es erfolgt eine Dissoziation, wobei Arsenide niedrigerer Arsenizierungsstufen entstehen und das frei gewordene As in Dampfform entweicht. Da bei den folgenden Versuchen im strömenden Gas gearbeitet wird, ist durch die dauernde Ableitung des As-Dampfes der jeweils herrschende Partialdruck gering, damit wird unter den gegebenen Verhältnissen der weitere Zerfall begünstigt. Eine Berechnung des jeder Temperatur entsprechenden As-Druckes mit

der Nernstschen Näherungsgleichung ist nicht möglich, da hierfür die Kenntnis der Wärmetönung unbedingt erforderlich wäre; für die in Betracht kommenden Arsenide liegen aber noch keine Messungen vor.

Ähnlich dürften sich die Arsenide beim Erhitzen in reduzierenden Gasen (CO und H_2) verhalten; wir müßten also theoretisch für H_2, CO und N_2 annähernd die gleichen Versuchswerte erhalten. Im H_2-Strom wäre es denkbar, daß das primär durch Dissoziation entstandene As mit H_2 AsH_3 bildet. Bei den angewendeten Versuchstemperaturen steht diese Bildung nicht zu erwarten; denn das Wesen der Marshschen Arsenprobe beruht ja gerade auf dem Zerfall von AsH_3 bei höherer Temperatur.

2. Experimentelle Untersuchungen.

Die Versuche erstrecken sich auf eine Anzahl künstlich erzeugter As-Verbindungen folgender Zusammensetzung:

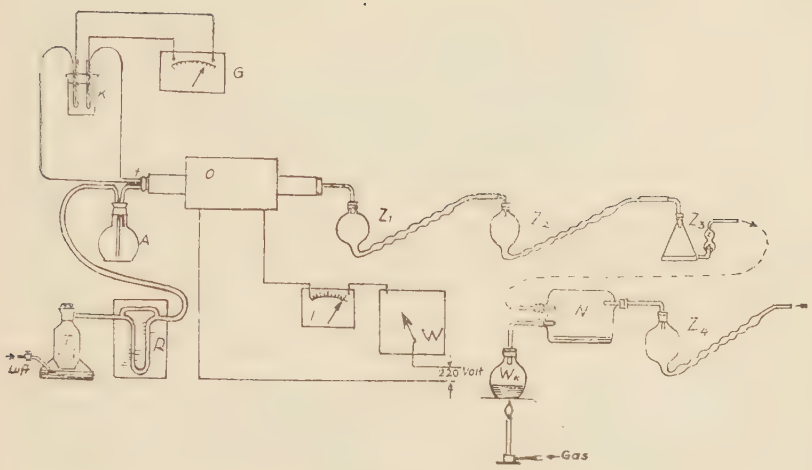
Eisenarsenid . .	28,74% Fe	71,26% As
„	44,32% Fe	55,68% As
Kupferarsenid .	57,77% Cu	42,22% As
Nickelarsenid . .	66,88% Ni	32,96% As
Kobaltarsenid .	51,90% Co	47,86% As.

Für die Darstellung der Arsenide ergab sich der hohe Dampfdruck des As als großer Nachteil, es war nicht möglich, ein Arsenid zu erhalten, das genau der berechneten Zusammensetzung der Beschickung entsprach. Zur Darstellung wurden Graphittiegel benutzt, zunächst das As und dann das Metall aufgegeben und mit einer Boraxdecke abgedeckt, als Ofen diente ein Frankfurter Gastiegelofen.

Die erschmolzenen Legierungen entsprechen ihrer Zusammensetzung nach ungefähr folgenden nachgewiesenen Verbindungen:

FeAs	42,69% Fe	57,31% As
Cu_3As	55,99% Cu	44,01% As
Ni_5As_2	66,18% Ni	33,82% As
Co_3As_2	55,48% Co	44,52% As.

Die Eisen-Arsenlegierung mit dem höheren As-Gehalt entspricht ungefähr dem Verhältnis 1 Fe : 2 As, doch existiert eine Verbindung $FeAs_2$ nicht.



Versuchsausführung.

Die zur Verwendung gelangte Apparatur ist aus obenstehender Skizze ersichtlich. Die Röstungen wurden in einem Ubbelohde-Ofen O ausgeführt. Der Heizstrom entstammte der Netzleitung, er passierte den Regulierwiderstand W und das Amperemeter I (Spannung 220 Volt). Die Messung der Temperatur erfolgte mit einem Pt/Rh-Pt-Element, Kaltlötstelle K, Galvanometer G. Das Einleitungsende ist mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen; die eine Durchbohrung nimmt das Gaszuleitungsrohr auf, die andere das Schutzrohr für das Thermoelement. Den Verschluß des Reaktionsraumes bildet ein einfach durchbohrter Korken. Die Versuche wurden so ausgeführt, daß das Schiffchen mit dem analysenfeinen Material in den kalten Ofen eingesetzt, der Gasstrom angestellt und längere Zeit durchgeleitet wurde, um die letzten Reste Luft zu entfernen. Dann wurde eingeschaltet und die Temperatur allmählich auf die Versuchstemperatur gesteigert und während des Versuches konstant gehalten. Durch Wägung vor und nach dem Versuch wurde das Gewicht des Rückstandes ermittelt, dieser dann analytisch auf As und das betreffende Metall untersucht. Die verwendeten Gase wurden von ihren geringen Verunreinigungen auf folgende Weise befreit:

N_2: Das Gas wurde zunächst durch alkalische Pyrogallol-Lösung geleitet und dann über zwei auf 700° erhitzte Cu-Spiralen.

H_2 und CO: Zunächst strömte das Gas durch einen Trockenturm mit konz. H_2SO_4 und $CaCl_2$, dann über eine

glühende Cu-Spirale und ein mit P_2O_5 gefülltes Rohr in den Ofen.

CO_2: Das Gas wurde über auf 700° erhitzte Cu-Spiralen geleitet, dann über auf 700° erhitztes CuO.

Luft: Die der Preßluftleitung entnommene Luft wurde in einem Trockenturm T mit konz. H_2SO_4 und $CaCl_2$ getrocknet.

Messung der Gasmenge erfolgte durh einen Riesenfeldschen Strömungsmesser R.

Analysenmethoden s. S. 63.

Vorversuche.

Um festzustellen, ob die höheren Arsenide bei Temperatursteigerung durch Dissoziation in niedrigere Arsenizierungsstufen übergehen und die Untersuchung dieser Verbindungen ausreicht, verwenden wir die Fe-As-Legierung mit dem höheren As-Gehalt.

Verhalten von Eisenarsenid mit 71,26% As im H_2-Strom.

Einwage: 1,0000 g
Vers.-Dauer: 3 h
Gasmenge: 3 l/h

Vers.-Nr.	Vers.-Temp. °C	As im Rs. %	verfl. in g	As-Verfl. in % v. Vorl.
II 2 a	300	70,05	0,0374	5,25
b	350	69,59	0,0534	7,49
c	400	68,05	0,0970	13,61
d	450	65,89	0,1598	22,43
e	500	62,96	0,2266	31,80
f	550	61,10	0,2626	36,85
g	600	59,33	0,2936	41,20
h	650	58,01	0,3152	44,23
i	700	57,64	0,3226	45,26
k	800	55,70	0,3526	49,48
l	900	54,62	0,3664	51,42
m	1000	54,16	0,3712	52,09

Die Versuchsreihe hat gezeigt, daß ein Abbau des As eintritt. Bei 700° erhielt man ein Produkt mit 57,64% As, das FeAs mit theoretisch 57,31% As entspricht. Der weitere Zerfall von FeAs, etwa in Fe_3As_2 + As, verläuft dagegen sehr unvollständig, durch Frittung und spätere Regulusbildung tritt eine starke Verminderung der Verdampfungsgeschwindigkeit ein. Damit stehen die Ergebnisse in Einklang mit den Untersuchungen von Diekmann und Mathesius, die ebenfalls eine Reaktion 2 FeAs $\rightleftharpoons$ Fe_2As +

As nicht ermitteln konnten. Es kann daher die Wahl von FeAs als Ausgangsmaterial berechtigt erscheinen.

Versuchsergebnisse.

Verhalten der reinen Arsenide beim Erhitzen ohne Pyrit in verschiedenen Gasen.

Einwage: 1,0000 g
Vers.-Dauer: 3 h
Gasmenge: 3 l/h

Eisenarsenid.

Vers.-Temp.	As verflüchtigt in % v. Vorl.				
	N_2	H_2	CO	CO_2	Luft
400	0,12	0,25	0,42	2,10	6,04
500	0,98	1,47	1,88	5,68	9,10
600	2,84	3,56	3,20	24,12	39,42
700	7,06	6,27	7,04	50,47	58,60
800	9,92	8,11	9,24	66,17	72,40
900	13,68	14,17	13,67	82,96	78,45
1000	14,50	14,80	16,10	88,49	80,80

Kupferarsenid.

400	10,22	18,04	16,40	16,67	56,74
500	26,18	24,39	24,98	30,04	69,73
600	30,42	35,24	36,94	34,58	78,54
700	33,24	38,08	40,16	38,94	84,65
800	36,42	40,78	41,92	39,74	85,17
900	37,52	41,02	43,10	41,16	86,96
1000	35,94	40,56	43,54	39,80	88,10

Nickelarsenid.

400	n. b.	n. b.	n. b.	1,70	3,26
500	n. b.	n. b.	0,48	2,55	6,44
600	0,86	1,24	2,08	4,52	10,44
700	3,94	3,16	4,18	10,50	29,25
800	6,08	5,49	6,12	13,65	36,65
900	6,54	7,32	8,04	14,23	58,19
1000	7,68	8,40	9,04	15,29	66,32

Kobaltarsenid.

500	n. b.	n. b.	n. b.	1,20	8,25
600	0,16	0,68	1.28	3,93	21,23
700	2,14	2,20	2,56	7,61	30,79
800	3,94	4,04	5,04	11,13	39,79
900	9,40	8,48	9,64	13,37	48,84
1000	10,68	11,22	12,24	14,10	49,10

Kritik der Ergebnisse.

Wie nach den theoretischen Voraussagen zu erwarten stand, wurde durch die Untersuchungen bestätigt, daß im N_2- und H_2-Strom lediglich eine Dissoziation der Arsenide erfolgt. Das überaus interessante Ergebnis der Versuche ist der zwischen 800 und 900° erfolgende Umschlag der Affinität des Ni und Co zu As, wie es aus den Kurven (Fig. 1—3) gut hervorgeht. Während unsere Versuche bis 800° bestätigen, daß die größere Affinität zu As dem Co zukommt, was der im Schrifttum angegebenen Reihenfolge entspricht, finden wir dann einen Wechsel derart, daß nun das Ni die größere Affinität zu As besitzt. Zu dem gleichen Ergebnis führen die Untersuchungen im CO-Strom, wo sich gleichfalls zwischen 800 und 900° die Stellung des Ni und des Co in ihrer Affinität zu As umkehrt. Die Werte im CO-Strom liegen meist etwas höher als die Werte, die im N_2- und H_2-Strom erhalten wurden. Eine Erklärung dafür wäre der Zerfall des CO; das dabei gebildete CO_2 beteiligt sich mit dem der Temperatur entsprechenden Sauerstoffdruck an der Reaktion. In oxydierender Atmosphäre (Fig. 4 und 5) tritt dieser Affinitätsumschlag oberhalb 800° sowohl in CO_2 als auch in Luft nicht in Erscheinung, da er wahrscheinlich durch das Auftreten von Metalloxyden, das seiner Stärke nach von der Affinität der Metalle zu O_2 abhängt, verdeckt wird. Es konnte jedoch festgestellt werden, daß bei der Röstung von Kobaltarsenid eine dichte Oxyd- bzw. Arsenatkruste gebildet wird, die den Ablauf der Reaktion stark hemmt. Nach Entfernung dieser Schicht gelang die Entarsenizierung des Kobaltarsenids vollkommener als die des Nickelarsenids, wodurch die obigen Feststellungen abermals bestätigt werden. Was die Stellung des Cu in seiner Affinität zu As anlangt, so wurde festgestellt, daß es jedenfalls in dem untersuchten Temperaturintervall von 400 bis 1000° von den angewendeten Metallen die geringste Affinität zum As besitzt. Eine Durchführung der Versuche über 1000° hinaus bringt keine Vorteile. Durch Schmelzen des Rückstandes tritt dann eine erhebliche Verkleinerung der Oberfläche ein, womit eine starke Abnahme der Verdampfungsgeschwindigkeit verbunden ist.

In inerter und in reduzierender Atmosphäre wird demnach die As-Verflüchtung durch Dissoziation hervorgerufen, wobei nur für Cu-Arsenid höhere Werte erreicht werden können. Ganz anders liegen die Verhältnisse in oxydierender Atmosphäre. In die Kurven (Fig. 6—9) wurden der Übersichtlichkeit wegen außer den Werten für Luft und CO_2 nur noch die Werte für N_2 eingezeichnet; da die Werte für H_2 und CO nahe bei diesen liegen, ist die

Wahl für die Beurteilung der Ergebnisse ausreichend. Im Vergleich zum N_2-Strom liegen die Werte in CO_2 bei allen Arseniden höher, und zwar entsprechend der Oxydierbarkeit der Metalle am höchsten beim Fe, nur unerheblich höher beim Cu. Eine starke Steigerung der As-Verflüchtung tritt im Luftstrom ein, der Unterschied gegenüber CO_2 ist dabei für Cu-, Ni- und Co-Arsenid erheblich im Gegensatz zum Fe-Arsenid. Bei diesem Arsenid liegen bis 800° die Werte im Luftstrom höher als im CO_2Strom, diese aber wieder erheblich über den im N_2-Strom erhaltenen. Von 900° an wird aber die höhere Verflüchtung im CO_2-Strom erreicht. Der Grund dafür dürfte darin liegen, daß im Luftstrom Bildung von Arsenaten eintritt, die sich allein durch Erhitzen nicht restlos zerlegen lassen, während mit steigender Temperatur der O_2-Druck der CO_2 zunimmt und entsprechend der hohen Affinität des O_2 zu Fe eine Zerlegung des Arsenides eintritt, Oxydation von As aber unterbleibt.

Die weiteren Versuche haben den Zweck, die Vorgänge zu erfassen, die zur Entarsenizierung im CO_2-Strom führen, ferner soll noch der beim Erhitzen im Luftstrom verbleibende Rückstand auf seinen Anteil an Arsenat untersucht werden.

Um ein Zusammenschmelzen des Rückstandes zu verhindern, wurden dem Arsenid verschiedene Auflockerungsmittel zugemischt; wie diese den Reaktionsablauf beeinflussen, zeigt die folgende Tabelle:

Einfluß von Auflockerungsmitteln auf die Entarsenizierung im CO_2-Strom.

Vers.-Temp.: 900°
Vers-Dauer: 3 h
Einwage: 1,000 g
3 l/h CO_2

Vers.-Nr.	% Fe As	Aufl. Mittel %	As im Vorl. %	As im Rs %	As verfl. %
III 6	100	—	55,62	6,18	82,96
16 c	75	25 SiO_2	41,80	4,68	84,23
16 a	50	50 „	27,84	2,97	88,12
17	33	67 „	18,56	1,65	92,20
18	25	75 „	13,96	0,66	96,40
15	50	50 MgO	27,84	2,34	91,13
19	50	50 Al_2O_3	27,84	2,63	89,12
20	50	50 CaO	27.84	2,80	88,46

Über die Natur des Rückstandes gibt der folgende Versuch Aufschluß:

Vers.-Nr.	Ausgangsmaterial			Zusammensetzung des Rs.				As Verfl.
	As %	Fe %	SiO_2 %	As %	FeO %	Fe_2O_3 %	SiO_2 %	%
III 17	18,56	14,77	66,67	1,65	10,14	12,67	75,54	92,20

Die Zusammensetzung des Rückstandes entspricht nahezu Fe_3O_4. Der Verlauf der Reaktion erwies sich als von der Natur des Auflockerungsmittels unabhängig. Das verflüchtigte As konnte immer in glänzenden schwarzen Plättchen erhalten werden. Die Affinität des Fe zu O_2 überwiegt also die zu As und des As bei weitem. Auf Grund des so ermittelten Reaktionsverlaufes ergibt sich, daß entsprechend ihrer größeren Affinität zu As und dem höheren Sauerstoffdruck ihrer Oxyde die Steigerung der As-Verflüchtung bei Ni und Co geringer ausfallen mußte als beim Fe; die geringste Steigerung mußte dann beim Cu eintreten, wie es ja auch durch die Untersuchungen experimentell bestätigt worden ist.

Das im Luftstrom erzeugte Sublimat war reines As_2O_3, die jodometrische Untersuchung lieferte im Mittel 99,68% As_2O_3. Um den Anteil an Arsenat im Rückstand festzustellen, wurde ähnlich wie bei Tammanns Untersuchungen[17]) das Reaktionsprodukt mit ammonacetathaltiger Essigsäure behandelt. Während Arsenit in diesem Lösungsmittel nur schwer löslich ist, löst sich Arsenat; es kann im Filtrat Arsensäure nachgewiesen werden. Die folgende Tabelle enthält den jeweiligen Arsenatanteil.

Vom As-Gehalt des Rückstandes sind in ammonacetathaltiger Essigsäure löslich in %.

t °C	400	500	600	700	800	900	1000
bei Fe-Arsenid	6,14	24,08	74,16	34,26	23,25	10,20	n. b.
„ Cu-Arsenid	26,86	36,49	68,04	44,70	27,58	16,08	n. b.
„ Ni-Arsenid	2,10	4,86	21,24	57,42	42,44	34,86	13,62
„ Co-Arsenid	—	2,08	18,86	64,22	48,96	30,70	n. b.

Die Kurven (Fig. 10) stimmen in ihrer Grundform überein. Im Rücksand liegt für Cu- und Fe-Arsenid bei 600° bereits der größte Teil als Arsenat vor, für Ni- und Co-Arsenid wird der Arsenatanteil erst bei 700° beträchtlich. Bei höheren Temperaturen

[17]) Tammann, Chemische Reaktionen in pulverförmigen Gemengen zweier Kristallarten, Zeitschrift f. anorg. Chemie, 149 (1925) S. 68

unterscheiden sich die Kurven durch den mehr oder weniger starken Abfall, in dem sich die Beständigkeit der Arsenate ausprägt. Die Untersuchungen lassen erkennen, daß durch Temperatursteigerung das Fe-Arsenat am weitgehendsten zu zerlegen ist, während Ni- und Co-Arsenat sehr beständig sind. Die Arsenate gehen bei Erhöhung der Temperatur in basische Arsenate bzw. Arsenite über, die in dem angewendeten Lösungsmittel nur schwer löslich sind; dadurch ist der Abfall der Kurven bedingt.

Wir haben durch diese Untersuchungen nachweisen können, daß eine vollkommene Entarsenizierung eines Arsenids allein durch Erhitzen in Luft ohne Pyritzusatz nicht gelingt. Die Untersuchungen bestätigen vollsändig die Angabe des Schrifttums,[18]) daß das Fe-Arsenat am unbeständigsten ist im Gegensatz zu den sehr beständigen Arsenaten des Ni und Co.

Zum Schluß sollen noch einige Versuche feststellen, wie die Entarsenizierung von FeAs im Luftstrom durch Auflockerungsmittel beeinflußt wird.

Einfluß von Auflockerungsmitteln auf die Entarsenizierung von FeAs in Luft.

	Vers.-Nr.	Zusatz %	As-Verfl. %
Vers.-Temp. 900°.	IV 8	—	82,49
Vers-Dauer 3 h	19	33 CaO	72,85
	20	100 „	51,08
3 l/Std. Luft	21	300 „	25,29
	22	33 SiO_2	93,68
	23	100 „	96,12
	24	300 „	96,96
	25	33 Al_2O_3	91,38
	26	100 „	94,54
	27	300 „	95,55
	28	33 MgO	76,44
	29	100 „	56,83
	30	300 „	34,63

Die As-Verflüchtung ohne Zusatz von Auflockerungsmitteln unter den gleichen Bedingungen betrug 82,49%. Während SiO_2 und Al_2O_3 infolge Vergrößerung der wirksamen Oberfläche die Verflüchtung erhöhen (Fig. 11), wirken CaO und MgO entgegen. Nach Behandlung mit ammonacetathaltiger Essigsäure sind nur Spuren von As in der Lösung nachweisbar. Es dürften sich Arsenite gebildet haben. Primär entstandenes As_2O_3 bildet offen-

[18]) Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. I S. 587.

bar mit MgO und CaO $Mg_3(AsO_3)_2$ bzw. $Ca_3(AsO_3)_2$, die erst bei höherer Temperatur zerlegt werden.

II. Verhalten von Metallarseniden beim Erhitzen in Gegenwart von Pyrit.

1. Theoretische Überlegungen.

a) Erhitzen im Luftstrom.

Pyrit geht bei Temperaturerhöhung in inerter Atmosphäre in FeS über unter gleichzeitiger Abscheidung des S in Dampfform. Die Größe dieses Zerfalls ist außer von der Temperatur vom S-Druck der Gasphase abhängig. Der Partialdruck des S-Dampfes kann durch dauernde Ableitung niedrig gehalten werden, wodurch der Zerfall in FeS + S beschleunigt wird. Für Pyrit wurde der Dissoziationsdruck von Allen und Lombard[19]) experimentell bestimmt.

Dissoziationsdruck des FeS_2.

575°	0,75 mm	645°	106 mm
595°	3,50 „	655°	168 „
610°	13,50 „	665°	251 „
625°	36,60 „	672°	343 „
635°	61,00 „	680°	518 „

Aus diesen Untersuchungen folgt ferner, daß in ruhender Atmosphäre bei $\sim$ 700° der praktisch vollständige Zerfall des Pyrits in FeS + S zu erwarten ist.

Beim Erhitzen von Pyrit an der Luft ist theoretisch eine große Anzahl verschiedener Oxydationsvorgänge möglich, z. B.:

1. $3\,FeS_2 + 8\,O_2 = Fe_3O_4 + 6\,SO_2$
2. $4\,FeS_2 + 11\,O_2 = 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2$

Nach erfolgter Dissoziation z. B.:

3. $3\,FeS + 5\,O_2 = Fe_3O_4 + 3\,SO_2$
4. $4\,FeS + 7\,O_2 = 2\,Fe_2O_3 + 4\,SO_2$

Ferner nach Oxydation von SO_2 zu SO_3:

5. $2\,Fe_2O_3 + 6\,SO_3 = 2\,Fe_2(SO_4)_3$ usw.,

wobei das Auftreten von FeO vernachlässigt ist.

Katalytisch wirkende Substanzen beeinflussen die Reaktion

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,SO_3$$

unter geeigneten Bedingungen derartig, daß sie vorwiegend nach rechts verläuft, also zu erhöhtem SO_3-Anteil führt. Das entstandene SO_3 wirkt dann auf anwesende Oxyde unter Bildung

[19]) Chem. Zentralblatt (1918) Bd. I S. 999.

von Metallsulfaten, die bei weiterer Temperatursteigerung nach Erreichung der Dissoziationstemperatur zerfallen. Beim Erhitzen von Metallarseniden zusammen mit Pyrit in Luft müssen, abgesehen von dem Verhalten der Arsenide im Luftstrom ohne Pyritzusatz, zwei Möglichkeiten untersucht werden:

1. Die Entarsenizierung beruht auf der primären Bildung von Arsensulfiden, die sekundär in der Hitze der Oxydation zu As_2O_3 bzw. As_2O_5 und SO_2 und SO_3 unterliegen.

2. Die Entarsenizierung beruht auf Einwirkung der gasförmigen Oxydationsprodukte des Pyrits, SO_2 bzw. SO_3.

Wie schon erwähnt war, verlangt die Reaktion $2\ SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\ SO_3$ katalytisch wirksame Stoffe, wenn nennenswerte Ausbeuten erzielt werden sollen. Übereinstimmend festgestellt ist, daß bei Verwendung von Metallen (z. B. Pt) als Kontaktsubstanz eine sehr starke Abnahme der Umsetzung eintritt, wenn die Röstgase As enthalten. Ob As auch als Kontaktgift wirkt, wenn Metalloxyde als Katalysatoren verwendet werden, ist verschiedentlich untersucht worden, ohne daß aber übereinstimmende Werte erzielt wurden. Lunge und Politt[20]) fanden höhere Umsetzungen bei Verwendung eines Gemisches von Fe_2O_3 und As_2O_3 als bei reinem Fe_2O_3. Lunge konnte zusammen mit Reinhardt nur die gleichen Werte erhalten, während Küster eine Abnahme der Umsetzung gegenüber reinem Fe_2O_3 feststellte. In neuerer Zeit untersuchte Neumann[21]) diese Verhältnisse eingehend; er verwendete als Kontaktsubstanz sowohl $Fe_2O_3 + As_2O_3$ als auch $Fe_2O_3 + As_2O_5$ und fand in beiden Fällen eine erhöhte SO_3-Ausbeute. Die aktivierende Wirkung der As-Verbindungen beruht darauf, daß sie den langsam verlaufenden Reduktionsvorgang beschleunigen, der zur Bildung von zweiwertigem Fe führt. Diese Bildung von Fe_{II} ist aber, wie Neumann in sehr eingehenden Untersuchungen[22]) zeigte, der wichtigste Vorgang der Kontaktwirkung durch Fe_2O_3. Jede Substanz, die diesen Reduktionsvorgang beschleunigt, wirkt als Aktivator, die Bildung von Fe_2O_3 verläuft dagegen rasch.

b) Erhitzen im inerten Gasstrom.

Wir hatten festgestellt, daß im Luftstrom die Versuche theoretisch zunächst zu einer primären Bildung von Arsensulfiden führen können, die aber noch weiteren Reaktionen unterliegen. Um diese auszuschalten, müßte nach den vorherigen Annahmen

---

[20]) Lunge, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation.
[21]) Zeitschrift für Elektrochemie (1930) S. 87.
[22]) Zeitschrift für Elektrochemie (1929) S. 43.

eine O_2-freie Gasphase vorliegen; wir führten deshalb Versuche im N_2-Strom durch. Da sowohl As als auch As-S-Verbindungen leicht flüchtig sind, müßte hier eine erhebliche Steigerung der As-Verflüchtigung gegenüber dem Erhitzen des Arsenids für sich zu erreichen sein.

Aus den Untersuchungen von Allen und Lombard (s. S. 28) folgte, daß bei 700° der Zerfall des Pyrits in FeS + S praktisch erfolgt ist. Die Wirkung des abgespalteten S kann eine doppelte sein: Einmal kann infolge der höheren Affinität mancher Metalle zum S zunächst eine Verdrängung des As durch S stattfinden:

$$MeAs + S \rightleftharpoons MeS + As,$$

wobei das freigewordene As als solches sich verflüchtigt. Andererseits kann auch die Affinität des S zu As die des As zum Metall überwiegen, z. B.

$$2\,MeAs + 3\,S = 2\,Me + As_2S_3$$
$$2\,Me + 2\,S = 2\,MeS.$$

In beiden Fällen müßte ein Zusatz von FeS ohne Wirkung auf die Entarsenizierung bleiben.

Je nach dem Pyritzusatz sind also in inerter Gasphase theoretisch folgende Möglichkeiten gegeben:

$$MeAs + FeS_2 = MeS + FeS + As$$
$$2\,MeAs + 4\,FeS_2 = 2\,MeS + 4\,FeS + As_2S_2$$
$$2\,MeAs + 5\,FeS_2 = 2\,MeS + 5\,FeS + As_2S_3$$

Wir können daher ein Sublimat erwarten, das aus einem Gemisch von As und As-Sulfiden gebildet wird.

Wenden wir z. B. auf die Reaktion

$$2\,FeAs + 4\,FeS_2 = 6\,FeS + As_2S_2$$

die Gibbs'sche Phasenregel an in der Form

$$n + 2 = y + F,$$

worin n die Komponentenzahl, y die Zahl der Phasen und F die Zahl der Freiheiten bedeutet, so ergeben sich bei Anwesenheit der Gasphase und zweier fester oder flüssiger Bodenkörper zwei Freiheiten.

Legen wir Druck und Temperatur fest, so haben wir keinen Freiheitsgrad zur Verfügung, d. h. es gibt nur eine bestimmte Temperatur und einen ganz bestimmten Dampfdruck, bei dem die feste bzw. flüssige und gasförmige Phase nebeneinander bestehen können. Für die Anwendung der Phasenregel ist die genaue Kenntnis der Bodenkörper unerläßlich; es muß mit

Sicherheit angegeben werden können, wieviel Phasen als Bodenkörper vorliegen und welcher Art die Phasen sind.

Theoretisch liegen als Bodenkörper neben unverändertem Arsenid immer FeS und das Metallsulfid des betreffenden angewendeten Arsenides vor. Über diese Gemische der Sulfide besteht im Schrifttum eine ganze Anzahl von Untersuchungen. Diese Untersuchungen hier näher zu betrachten, erübrigt sich, da sie sich auf das Verhalten im Schmelzfluß beziehen, also auf Temperaturen, wie sie in der vorliegenden Arbeit nicht erreicht wurden, und zwar deshalb nicht, weil eine sich daraus ergebende Komplikation vermieden werden sollte.

c) Erhitzen im CO_2-Strom.

Den Versuchen in Luft und N_2 stellen wir wieder Untersuchungen gegenüber in einem O_2-haltigen Gas mit geringerem O_2-Druck als Luft, wobei wir wieder CO_2 verwenden.

Was das Verhalten des Pyrits für sich im CO_2-Strom anlangt, so kann zunächst, wie im N_2-Strom, lediglich die Dissoziation in FeS + S erfolgen. Bei höherer Temperatur muß aber auch die weitere Dissoziation des FeS berücksichtigt werden. Die Berechnung der Schwefeltensionen erfolgt wieder mit der Nernstschen Näherungsgleichung. Den Wert der Wärmetönung entnehmen wir den Tabellen von Landolt-Börnstein. Zu der Bildungswärme tritt noch ein Betrag von 16000 cal, der mit dem Übergang des gasförmigen in den rhombischen Schwefel verbunden ist.

$$2\,FeS \rightleftharpoons 2\,Fe + S_2 + 2 \cdot 24000 + 16000$$

Schwefeldruck von FeS.

t °C	lg p_{S_2}	p_{S_2}
500	— 20,48	$3{,}3313 \cdot 10^{-21}$
600	— 15,68	$2{,}0893 \cdot 10^{-16}$
700	— 12,79	$1{,}6218 \cdot 10^{-13}$
800	— 9,62	$2{,}3988 \cdot 10^{-10}$
900	— 7,60	$2{,}5119 \cdot 10^{-8}$
1000	— 5,95	$3{,}1623 \cdot 10^{-6}$
1100	— 4,69	$2{,}0418 \cdot 10^{-5}$
1200	— 3,48	$3{,}3313 \cdot 10^{-4}$
1300	— 2,52	$3{,}0200 \cdot 10^{-3}$
1400	— 1,68	$2{,}0893 \cdot 10^{-2}$

Theoretisch sind Reaktionen möglich, bei denen sowohl Oxydation des Fe als auch des S und Fe eintreten kann.

Thermochemisch läßt sich voraussagen, daß eine Bildung von SO_2 in nennenswerten Beträgen nicht stattfinden wird.

1. a) $FeS + CO_2 = FeO + CO + S$
   b) $3\,FeS + 4\,CO_2 = Fe_3O_4 + 4\,CO + S$
   c) $2\,FeS + 3\,CO_2 = Fe_2O_3 + 3\,CO + S$
2. a) $FeS + 3\,CO_2 = FeO + SO_2 + 3\,CO$
   b) $3\,FeS + 10\,CO_2 = Fe_3O_4 + 3\,SO_2 + 10\,CO$
   c) $2\,FeS + 7\,CO_2 = Fe_2O_3 + 2\,SO_2 + 7\,CO.$

Es wäre denkbar, daß CO und S zum Teil weiter reagieren unter Bildung von COS.

Für das Verhalten der Gemische der Arsenide mit Pyrit im CO_2-Strom gelten zunächst die Betrachtungen über die Dissoziation von FeS_2 und das Verhalten der Arsenide in CO_2. Es ist daher vor allem eine weitgehende Entarsenizierung des Fe-Arsenids zu erwarten. Hier ist die Menge As, die schon beim Erhitzen auf höhere Temperaturen ohne Pyritzusatz verflüchtigt wird, wie bereits festgestellt worden ist, sehr hoch; eine weitere Steigerung kann dann durch Einwirkung des S erfolgen. Für die anderen Arsenide wird es vor allem diese Sulfid-Bildung sein, die die Entarsenizierung bewirkt, da hier der Anteil der beim Erhitzen ohne Pyritzusatz verflüchtigt wird, geringer ist. Der Hauptvorteil des Pyritzusatzes dürfte darin liegen, daß die As-Verflüchtigung bei tieferen Temperaturen durchführbar ist.

d) Erhitzen im Wasserstoffstrom.

Bei den Versuchen im Wasserstoffstrom spielt das durch

$$MeS + H_2 \rightleftharpoons Me + H_2S$$

charakterisierte Reaktionsgleichgewicht eine wichtige Rolle. Die Frage nach der Affinität der Metalle zum S ist schon oft untersucht worden, ohne daß aber eine befriedigende Übereinstimmung festzustellen ist. Es wären hier zu nennen die Untersuchungen von Fournet, Markus,[23]) Thomsen,[24]) Schwede,[25]) Schütz,[26]) Wanjukoff[27]) und Guertler.[28]) Nach der Helmholtzschen

---

[23]) Metallurgie 4 (1907) S. 659.
[24]) Metallurgie 4 (1907) S. 659.
[25]) Metallurgie 4 (1907) S. 659.
[26]) Metallurgie 4 (1907) S. 694.
[27]) Metallurgie 8 (1912) S. 1 und 48.
[28]) Metall und Erz (1925) S. 199 usw.

Gleichung $A - Q = T \frac{dA}{dT}$ wird beim abs. Nullpunkt die Reaktionsaffinität A gleich der Reaktionswärme Q. Zur Ermittelung von A wäre das Dissoziationsgleichgewicht bei möglichst tiefer Temperatur zu bestimmen und nach der Nernstschen — oder van't Hoffschen — Reaktionsisochore die Wärmetönung für $T = O$ zu berechnen. Eine direkte Messung der hierzu erforderlichen S-Tensionen kann zwar in den meisten Fällen nicht erfolgen, da die Dissoziationsspannungen nur sehr kleine Werte erreichen, doch lassen sie sich mit Hilfe einer Zersetzung der Sulfide mit H_2 und durch Kombination der Befunde mit dem gut bekannten Dissoziationsgleichgewicht von H_2S berechnen. Da für die meisten Sulfide exakte Daten für die Molekularwärmen nicht zur Verfügung stehen, wird die Nernstsche Näherungsgleichung angewendet.

Die oben angegebene Methode der Affinitätsbestimmung wurde zuerst von Pelabon gewählt, der längere Zeit Metallsulfid und H_2 in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzte, dann rasch abkühlte und das dem Gleichgewichtszustand entsprechende Gasgemisch analysierte. Der Nachteil dieser Methode liegt darin, daß durch die allerdings sehr langsame Diffusion der Gase zur festen Phase noch Verschiebungen des Gleichgewichtszustandes eintreten können. Jellinek[29]) führte daher seine Versuche im fließenden Gasstrom aus; hierbei wurde das Gasgemisch aus dem Reaktionsraum entfernt, rasch abgekühlt und analysiert. Britzke und Kapustinski[30]) benutzen weitgehend die Versuchsanordnung von Jellinek, sie ersetzen den kurzen Marsofen durch einen Röhrenofen von Heraeus; dadurch wurde eine 35 cm lange Zone konstanter Temperatur gegenüber nur 3 cm bei Jellinek erzielt und die Einstellung des Gleichgewichtszustandes eher gesichert. Nach der Phasenregel ist in dem Reduktionsgleichgewicht die Untersuchung der Gasphase ausreichend, wenn außer dieser zwei feste oder flüssige Phasen auftreten; es ergeben sich dann zwei Freiheiten. Wenn diese durch P und T festgelegt werden, ergibt sich ein bestimmtes Verhältnis $\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}}$ bzw. $\frac{V_{H_2S}}{V_{H_2}}$. Die Bestimmung des Reduktionsgleichgewichtes verlangt also eine genaue Kenntnis des Bodenkörpers.

Wenn ein Bodenkörper verschwindet, also eine feste oder flüssige Lösung vorhanden ist, ist die Bestimmung des Verhält-

---

[29]) Zeitschrift für anorganische Chemie 142 (1925) S. 1.
[30]) Zeitschrift für anorganische Chemie 194 (1930) S. 323.

nisses $\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}}$ bzw. $\frac{V_{H_2S}}{V_{H_2}}$ nicht mehr ausreichend für die Bestimmung des Reaktionsgleichgewichtes, sondern wechselt mit der Zusammensetzung des Bodenkörpers. Das wichtigste Ergebnis der Untersuchungen von Britzke und Kapustinski ist die Änderung der Affinität zum S mit steigender Temperatur.

Die früheren Versuche hatten den Nachweis erbracht, daß die Arsenide beim Erhitzen in Abwesenheit von O_2 lediglich einer Dissoziation unterliegen. Beim Erhitzen der Gemische in H_2 steht zu erwarten, daß einmal der zugesetzte Pyrit wenigstens zum Teil einer Zersetzung durch H_2 unterliegt, ebenso aber auch primär gebildete As-Sulfide; z. B.:

$$FeS_2 + H_2 = H_2S + FeS$$
$$FeS + H_2 = H_2S + Fe$$
$$MeS + H_2 = H_2S + Me.$$
$$As_2S_3 + 3\,H_2 = 3\,H_2S + 2\,As$$

Nach diesen Voraussagen müßte die Entarsenizierung im H_2-Strom nur mit einem bedeutend größeren Pyritzusatz möglich und praktisch unzweckmäßig sein, wenn nicht eine Gewinnung des S als H_2S erwünscht ist.

e) Erhitzen im CO-Strom.

Endlich sollen noch die Vorgänge beim Erhitzen im CO-Strom betrachtet werden. Hier dürfte der Pyrit lediglich einer Dissoziation unterliegen; es könnten also die gleichen Verhältnisse vorliegen wie bei den Untersuchungen im N_2-Strom. Theoretisch wäre es aber auch möglich, daß eine Zersetzung der Metallsulfide und As-Sulfide stattfindet; in diesem Falle müßten die Werte den im H_2-Strom erhaltenen Werten ähneln.

2. Experimentelle Untersuchungen.

a) Untersuchungen im Luftstrom.

Mit einem Gemisch aus 50 Gew.% FeAs und 50 Gew.% FeS_2 soll in Vorversuchen zunächst der Einfluß von Versuchsdauer und Versuchstemperatur geklärt werden.

Der verwendete Pyrit enthielt:

52,64% S
43,76% Fe
0,80% CaO
0,36% SiO_2
0,20% Al_2O_3
0,42% MgO

0,27% Cu
0,31% Zn
0,15% Mn
0,22% H_2O

Die Zusammensetzung des gewählten Ausgangsgemisches ist dann:

27,84% As
26,32% S
44,04% Fe
1,80% Rest.

43,76% Fe entsprechen $\frac{43{,}76 \cdot 64{,}16}{55{,}84} = 50{,}25\%$ S als FeS_2. Angenommen es wirkt nur das locker gebundene S-Atom des FeS_2, so sind im Ausgangsmaterial 25,13% wirksamer S vorhanden, im Gemisch also 12,57%.

Versuchsausführung (siehe S. 21).

Wie in den früheren Versuchen erfolgten die Erhitzungen wieder im Ubbelohde-Ofen. Die zugeführte Luft wurde der Preßluftleitung entnommen und im Trockenturm mit konz. H_2SO_4 und $CaCl_2$ getrocknet. Der Riesenfeldsche Strömungsmesser R diente zur Messung der Luftmenge. Zwischen diesen und den Ofen wurde die Flasche A eingeschaltet, um zu verhüten, daß mitgerissene Flüssigkeit in den Ofen dringt. Nach Passieren des Ofens gelangen die Röstgase in die beiden Zehnkugelrohre Z_1 und Z_2, die zur Absorption von SO_2 und SO_3 mit Jodlösung gefüllt waren. Das dabei verdampfende Jod wurde im Zweikugelrohr Z_3 in einer KJ-Lösung absorbiert, während die Nebelkammer N zur Niederschlagung noch vorhandener SO_3 durch H_2O-Dampf diente. Der H_2O-Dampf wird in W gebildet, hinter die Nebelkammer schalten wir noch ein mit H_2O gefülltes Zehnkugelrohr Z_4.

Vorversuche.

Einfluß der Versuchsdauer.

Vers-Temp. 800°.
Einwage: 0,5000 g Fe As
0,5000 g Pyrit
3 l/Std. Luft

Vers.-Nr.	Vers.-Dauer Min.	As-Verfl. % d. Vorl.
IV 1	30	36,48
2	60	60,86
3	120	91,23
4	180	92,08

Einfluß der Versuchstemperatur.

Vers.-Dauer: 2 h
Einwage: 0,5000 g Fe As
0,5000 g Pyrit
3 l/Std. Luft

Vers.-Nr.	Vers.Temp. ° C	As Verfl. % v. Vorl.
IV 5	400	2,77
6	500	14,30
7	600	62,54
8	700	81,82
3	800	91,23
9	900	93,16

Versuchs

Verhalten von Arseniden

I. 50 % Fe-Arsenid

Einwage: 1,0000 g
3 l/h Luft
Vers.-Dauer: 2 h
Ausgangsmaterial: 27,84 % As, 44,04 % Fe, 26,32 % S, 1,80 % Rest

Vers. Nr.	Vers. Temp. ° C	Zusammensetzung des Rückstandes Fe %	As %	S %	Diff. %	
IV 13	400	50,22	30,10	16,88	2,80	
14	500	55,62	27,90	14,10	2,38	
15	600	57,24	13,58	11,43	17,75	
16	700	62,10	7,19	7,30	23,41	
17	800	64,26	3,47	5,40	26,87	

II. 50 % Fe-Arsenid

Ausgangsmaterial: 27,84 % As, 55,10 % Fe, 17,04 % S.

IV 47	600	60,46	10 26	12,40	16,88	
48	700	62,10	6,70	7,65	23,55	
49	800	63,72	1,83	6,87	27,58	
50	900	65,34	1,22	5,44	28,00	

III. 50 % Cu-Arsenid

Ausgangsmaterial: 21,11 % As, 21,88 % Fe, 26,32 % S, 28,89 % Cu.

IV 51	400	22,24	8,48	13,70	26,24	29,34% Cu
52	500	21,89	5.01	10.51	33,69	28,90% „
53	600	21,35	3,35	6,63	40,17	28.20% „
54	700	26,93	1,49	4,53	32,45	35,55% „
55	800	32,07	0,59	5,01	19,99	42,34% „

IV. 50 % Cu-Arsenid

Ausgangsmaterial: 21,11 % As, 32,94 % Fe, 17,04 % S, 28,89 % Cu.

IV 56	700	36,44	0,43	5,20	25,97	31,96% Cu
57	800	39,90	0,00	1,76	23,36	34,98% „

Einfluß der Pyritmenge.

Vers.-Dauer: 2 h
Vers.-Temp. 800°
3 l/Std. Luft

Vers.-Nr.	Fe As %	Pyrit %	As-Verfl % v. Vorl.
IV 10	70	30	44,96
11	60	40	77,38
3	50	50	91,23
12	40	60	93,04

Aus diesen Untersuchungen ergeben sich als geeignete Bedingungen: 50% Pyrit und eine Versuchsdauer von 2 Stunden.

ergebnisse.
mit Pyrit in Luft.
+ 50 % Pyrit.

As-Verfl. % v. Vorl.	S-Verfl. % v. Vorl.	Schwefel % vom Vorlauf				
		im Rückstand		im Dampf		
		unlösl.	H_2O-lösl.	als SO_2	als SO_3	Diff.
2,77	42,23	51,57	5,70	34,24	6,26	2,33
14,30	53,12	38,71	8,17	42,77	7,89	2,46
62.54	66,64	30,12	3,24	41,50	23,18	1,96
81,82	78,51	19,17	0,32	46,50	31,17	2,84
91,23	83,76	16,20	—	60,96	18,24	4,60
+ 50 % Fe S.						
66,40	45,52	51,24	2,94	26,56	14,76	4,20
85,24	60,27	39,59	0,14	34,29	22,74	3,24
94,36	65,38	34,62	—	42,50	18,76	4,12
96,30	73,12	26,88	—	64,56	6,28	2,28
+ 50 % Pyrit.						
60,44	48,76	36,66	11,66	20,22	28,24	3,22
76,24	60,12	13,47	26,41	25,21	31,45	3,46
83,75	74.20	6,23	19,57	29,05	40,95	4,20
94,24	91,60	5,70	0,70	37,16	54,58	1,86
98,12	93,40	4,60	—	44,74	48,54	2,12
+ 50 % Fe S.						
98,60	72,40	27,60	1,53	40,37	28,87	1,63
100	82,46	17,54	—	53,20	25,04	4,22

V. 50 % Ni-Arsenid

Ausgangsmaterial: 16,48 % As, 33,44 % Ni, 26,32 % S, 21,88 % Fe, 1,88 % Rest

Vers. Nr.	Vers. Temp. °C	Rückstand				
		Fe %	Ni %	As %	S %	Diff. %
IV 58	600	23,02	35,18	14,81	8,20	18,79
57	500	22,40	34,60	15,36	12,44	15,20
59	700	24,36	37,23	11,94	4,48	21,99
60	800	25,81	39,44	5,31	3,03	26,41
61	900	26,83	41,04	3,96	0,46	27,74
62	1000	27,82	42,51	1,59	—	28,08

VI. 50 % Ni-Arsenid

Ausgangsmaterial: 16,48 % As, 33,44 % Ni, 17,04 % S, 32,94 % Fe

IV 63	900	41,10	40,49	2,22	1,84	14,35
64	1000	41,88	42,82	0,61	0,88	13,81

VII. 50 % Co-Arsenid

Ausgangsmaterial: 25,95 % As, 23,93 % Co, 26,32 % S, 21,88 % Fe

			Co			
IV 65	700	20,15	22,04	6,15	20,71	30,95
66	800	22,88	25 03	5,75	23,39	32,95
67	900	24,26	26,53	3,23	15,80	30,18
68	1000	26,33	28,80	2,41	10,78	31,68
69	1100	26,82	29,33	2,63	10,22	31,00

VIII. 50 % Co-Arsenid

Ausgangsmaterial: 25,95 % As, 23,93 % Co, 17,04 % S, 32,94 % Fe

IV 70	900	34,48	25,05	4,46	10,66	25,35
71	1000	35,28	25,78	1,26	8,35	29,33

+ 50 % Pyrit.

As-Verfl. % v. Vorl.	S-Verfl. % v. Vorl.	Schwefel % vom Vorlauf				
		im Rückstand		im Dampf		
		unlösl.	H_2O-lösl.	als SO_2	als SO_3	Diff.
14,48	70,40	22,83	6,77	56,42	11,12	2,86
8,32	64.50	31,17	4,43	55,32	4,98	4,20
34,96	84,72	7,53	7,75	55,71	25,31	3,80
52,68	90,24	8,80	0,96	57,58	28,46	4,20
90,24	98,60	1,32	—	62,31	34,11	2,26
92,40	100	—	—	77,26	19,60	3,14

+ 50 % Fe S.

93,84	95,24	4,70	—	79,52	12,86	2,92
96,70	99,12	0,90	—	94,97	3,24	4,13

+ 50 % Pyrit.

12,30	74,60	21,18	4,22	59,45	12,03	3,12
12,54	79,12	19,94	0,94	62,37	12,91	4,14
45,05	88,68	11,32	—	60,53	30,43	2,24
65,74	91,87	7,60	—	67,96	19,67	4,77
66,12	92,40	8,13	—	77,02	10,61	4,24

+ 50 % Fe S.

58,92	73,94	26,06	—	51,90	18,64	3,40
72,45	82,46	17,54	—	48,76	13,60	2,56

Beurteilung der Versuchsergebnisse.

Die Untersuchungen haben zu dem Ergebnis geführt, daß im Luftstrom für eine völlige Entarsenizierung von Fe-, Cu-, Ni- und Co-Arsenid das locker gebundene Pyrit-S-Atom keine Rolle spielt. So ergab z. B. Versuch IV 13, daß beim Erhitzen von FeAs mit Pyrit bei 400° bereits 42,23% des S-Vorlaufs verflüchtigt sind, während die As-Verflüchtigung erst 2,77% des As-Vorl. beträgt. Der größte Teil des locker gebundenen S-Atoms ist demnach bereits dampfförmig entfernt, ohne den Prozeß der Entarsenizierung beeinflußt zu haben. Zu dem gleichen Schluß kommt Kohlmeyer,[31]) der beim Raffinieren von Cu durch Zugabe von Pyrit eine Entfernung des Sb erreichen will. Er hält die Verwendung von Pyrit für ungünstig, da beim Pyritzusatz in den Ofen das eine S-Molekül schon sehr leicht verflüchtigt, ohne in Reaktion getreten zu sein. Auch für die anderen Arsenide konnte gezeigt werden, daß die S-Verflüchtigung meist bereits 50% beträgt, d. h. die Zusammensetzung von FeS erreicht ist, während die As-Verflüchtigung noch gering ist.

Der Vorgang der Entarsenizierung ist verbunden mit dem Auftreten von SO_3, das durch Dissoziation von Metallsulfaten entstanden ist. Ein Vergleich mit den Werten, die beim Erhitzen der Arsenide ohne Pyritzusatz erreicht wurden, zeigt, daß der Anteil an H_2O-löslichen Sulfaten um so größer ist, je höhere Werte dort erzielt worden sind, also abhängig ist von der Menge des vorhandenen Metalloxydes. Durch Untersuchung der Röstgase konnte gezeigt werden, daß einer starken Zunahme ihres SO_3-Gehaltes jeweils ein starker Anstieg der As-Verflüchtigung entsprach. Die Versuchswerte der As-Verflüchtigung, der S-Verflüchtigung und des SO_3-Anteils sind in Abhängigkeit von der Versuchstemperaturen in Kurven dargestellt (Fig. 12—15). Für FeAs zeigt sich ein starker Anstieg der As-Verflüchtigung zwischen 500 und 600°; in dem gleichen Intervall liegt auch der Anstieg des SO_3-Gehaltes der Gase. Nach den Untersuchungen von Friedrich[32]) wird der Zerfall von $FeSO_4$ bei 480° stürmisch, die Dissoziationstemperatur liegt bei 680°.[32a]) Der thermische Abbau von $Fe_2(SO_4)_3$ in Fe_2O_3 und SO_3 wird bei 560° lebhaft. Die Versuche zeigen den engen Zusammenhang zwischen SO_3-Gehalt der Gase und As_2O_3-Verflüchtigung. Zu dem gleichen Ergebnis führen die Untersuchungen mit den andern Arseniden. Da beim Cu-Arsenid ohne Pyritzusatz bei 400° bereits 56,74% des As-Vorl. verflüchtigt sind, mußte hier die größte Menge an H_2O-löslichem Sulfat auftreten. Was den Zusammenhang zwischen SO_3 und As_2O_3-Kurve anlangt, so ist hier ein stetiger An-

[31]) Metall und Erz (1931) S. 308.
[32]) Stahl und Eisen (1911) Heft 47 und 50.
[32a]) Greulich: Z. anorg. u. allg. Chemie 168 [1927] S. 197.

stieg festzustellen, der wohl darauf zurückzuführen ist, daß außer der Dissoziation der Eisensulfate der lebhafte Zerfall des gebildeten $CuSO_4$ bei 670° einsetzt. Beim Ni-Arsenid ergibt sich die bemerkenswerte Tatsache, daß eine Zunahme des SO_3-Anteils in zwei Temperaturintervallen feststellbar ist, zunächst wie bei den bereits besprochenen Versuchen zwischen 500 und 700°, was durch die Dissoziation der Eisensulfate hervorgerufen wird; zwischen 700 und 800° tritt nur eine geringe Zunahme des SO_3-Anteils ein, während zwischen 800 und 900° abermals eine Steigerung erfolgt. Die Dissoziationstemperatur von $NiSO_4$ liegt bei 885°, aber die Zersetzung erreicht bereits unterhalb dieser Temperatur erhebliche Werte. Damit dürfte bewiesen sein, daß es sich nicht nur um die Zersetzung von Eisensulfaten handelt, sondern daß auch die Sulfate in Betracht kommen, die aus den Arseniden gebildet werden. Zu dem gleichen Ergebnis führen die Versuche mit Co-Arsenid. Auch hierbei ergibt sich zwischen 700 und 800° kaum ein weiteres Steigen des SO_3-Gehaltes; jedoch tritt zwischen 800 und 900° ein Anstieg der Kurve auf, womit wieder eine erhebliche Steigerung der As-Verflüchtigung verbunden ist. Der Abfall der SO_3-Kurve bei allen Gemischen bei höherer Temperatur dürfte sich aus dem Zerfall des SO_3 erklären.

In einem vorhergehenden Teil der Arbeit (siehe S. 26) konnten wir feststellen, daß Arsenide beim Erhitzen ohne Pyritzusatz Arsenate bilden, die durch Temperaturerhöhung nicht restlos zerlegt werden können. Wir fanden für Fe- und Cu-Arsenid das Maximum der Arsenatbildung bei 600°, für Ni- und Co-Arsenid bei 700°. Es ist nun bemerkenswert, daß die Entarsenizierung immer bei diesen Temperaturen beginnt bzw. stärker wird. Die Entarsenizierung ist demnach auf eine Einwirkung von SO_3 auf Arsenate zurückzuführen; dabei erweist sich SO_3 als stärkere Säure und verdrängt As_2O_5. Die Überführung des so freigewordenen nicht flüchtigen As_2O_5 in das flüchtige As_2O_3 kann erfolgen

1. durch Reduktion mit SO_2
$$As_2O_5 + 2\ SO_2 = As_2O_3 + 2\ SO_3$$
2. durch thermische Dissoziation von As_2O_5
$$As_2O_5 \rightleftharpoons As_2O_3 + O_2.$$

Wir hatten zeigen können, daß bei höherer Temperatur Arsenate nur noch teilweise vorliegen und haben die Wirkung von SO_3 klargestellt. Es soll nun noch das Verhalten von SO_2 gegenüber Arsenaten betrachtet werden. An Cu-Arsenat und Co-Arsenat, die im SO_2-Strom erhitzt wurden, konnte gezeigt werden, daß sie in Arsenite übergeführt werden. Besonders augenfällig war

die Farbänderung beim Cu-Arsenat, das blaue Arsenat war in das dunkelgrüne Arsenit übergegangen. Ist ein Arsenat nach Reduktion durch SO_2 in Arsenit übergeführt worden, so kann auch hier SO_3 entarsenizierend wirken unter Bildung von Metallsulfat und As_2O_3:

$$Me_3(AsO_4)_2 + 2\ SO_2 = Me_3(AsO_3)_2 + 2\ SO_3$$
$$Me_3(AsO_3)_2 + 3\ SO_3 = 3\ MeSO_4 + As_2O_3.$$

Demnach haben wir durch unsere Untersuchungen nachweisen können, daß Entarsenizierung durch Einwirkung des dampfförmigen SO_3 erfolgt. SO_3 ensteht entweder direkt oder es entstammt aus dem bei der Röstung entstandenen $FeSO_4$ bzw. $Fe_2(SO_4)_3$ und bei höherer Temperatur aus den bei der Röstung entstandenen anderen Metallsulfaten. SO_3 wirkt entweder reduzierend auf das verdrängte As_2O_5 unter Bildung von As_2O_3 und SO_3 oder auf vorliegende Metallarsenate unter Bildung von Arseniten. In beiden Fällen ergibt sich die Bildung von flüchtigem As_2O_3 und gleichzeitig eine starke Zunahme des SO_3-Gehaltes der Röstgase, wie in den Untersuchungen festgestellt worden ist.

b) Untersuchungen im N_2-Strom.

Vorversuche.

Wir hatten bei den theoretischen Überlegungen festgestellt, daß beim Erhitzen von Arseniden mit Pyrit im N_2-Strom in allen Fällen mit einer Abspaltung von As und Bildung von As-Sulfiden zu rechnen ist. Um einen Anhalt über die Temperaturabhängigkeit der Verflüchtigung von As, As_2S_2 und As_2S_3 zu erhalten, wurden zunächst Versuche mit reinen Ausgangsmaterialien im N_2-Strom ausgeführt.

Verflüchtigung von As im N_2-Strom.

Einwage: 1,000 g As (Kahlbaum)
Vers.-Dauer: 1 h
3 l/h N_2

Vers.-Nr.	Vers.-Temp. °C	As-Verfl. % v. Vorl.
I 1	100	—
2	200	—
3	300	23,45
4	350	33,62
5	400	53,42
6	450	70,32
7	500	81,82
8	550	91,25
9	600	100

Verflüchtigung von As_2S_2.

Einwage: 1,0000 g
Vers.-Dauer: 1 h
3 l/h N_2

Vers.-Nr.	Vers.-Temp. °C	Verfl. %
I 26	300	—
27	350	17,84
28	400	33,27
29	450	54,90
30	500	78,46
31	550	92,90
32	600	100

Verflüchtigung von As_2S_3.

Einwage: 1,0000 g
Vers.-Dauer: 1 h
3 l/h N_2

Vers.-Nr.	Vers.-Temp. °C	Verfl. %
I 35	350	—
36	400	1,20
37	450	8,24
38	500	19,12
39	550	45,96
40	600	84,23
41	650	95,16
42	700	100

Des weiteren wurde in Vorversuchen mit einem Gemisch aus 50 Gew.% FeAs und 50 Gew.% Pyrit Einfluß von Versuchsdauer und Versuchstemperatur festgestellt. Beruht die Entarsenizierung auf der Bildung von As-Sulfiden, so dürfte eine Steigerung der Temperatur über 700° nach den obigen Versuchen nicht notwendig sein (Fig. 16).

Einfluß der Versuchstemperatur auf die As-Verflüchtigung von FeAs durch Zugabe von Pyrit im N_2-Strom.

Vers.-Dauer: 1 h
Einwage: 0,5000 g FeAs
0,5000 g Pyrit
3 l/h N_2

Vers.-Nr.	Vers.-Temp. °C	As-Verfl. % v. Vorl.
V 1	400	12,68
2	500	46,82
3	600	76,90
4	700	83,40
5	800	85,36
6	900	91,23

Einfluß der Versuchsdauer auf die As-Verflüchtigung von FeAs durch Zugabe von Pyrit.

Vers.-Temp.: 700°
Einwage: 0,5000 g FeAs
0,5000 g Pyrit
3 l/h N_2

Vers.-Nr.	Vers.-Dauer Min.	As-Verfl. % v. Vorl.
V 7	30	59,18
4	60	83,40
8	120	87,20

Aus den Vorversuchen ergeben sich als geeignete Versuchsbedingungen eine mindestens einstündige Versuchsdauer und eine Versuchstemperatur von 700°. Versuche mit reinen Ausgangsmaterialien zeigten, daß im N_2-Strom die Verflüchtigung des

Vers.-Temp.: 700°
Vers.-Dauer: 1 h
Einwage: 1,0000 g
3 l/h N_2

Versuche im

Vers.-Nr.		Ausgangsmaterial					Rück	
			Fe %	S %	As %	Diff. %	Fe %	S %
	100% Fe-Arsenid							
V 9	50% Pyrit + 50% Fe-Arsenid		44,04	26,32	27,84	1,80	56,09	30,9
10	60% „ + 40% „		43,99	31,48	22,27	2,26	60,36	32,8
11	75% „ + 25% „		43,82	39,48	13,92	2,78	67,02	31,9
	100% Cu_3As							
12	50% Pyrit + 50% Cu-Arsenid	28,89 Cu	21,88	26,32	21,11	2,80	29,48	29,2
13	75% „ + 25% „	14,44 „	32,83	39,48	10,56	2,69	44,72	31,8
	100% Ni_5As_2							
14	50% Pyrit + 50% Ni-Arsenid	33,44 Ni	21,88	26,32	16,48	1,88	25,13	26,0
15	75% „ + 25% „	16,72 „	32,83	39,48	8,24	2,73	42,96	31,6
	100% Co_3As_2							
16	50% Pyrit + 50% Co-Arsenid	23,93 Co	21,88	26,32	25,95	1,92	26,45	27,2
17	75% „ + 25% „	11,96 „	32,83	39,48	12,98	2,75	45,28	35,9
18	50% FeS + 50% Cu-Arsenid	28,89 Cu	32,94	17,04	21,11		30,68	18,4
19	50% „ + 50% Ni-Arsenid	33,44 Ni	32,94	17,04	16,48		33,40	16,9
20	50% „ + 50% Co-Arsenid	23,93 Co	32,94	17,04	25,95		33,58	17,2

As erst zwischen 200 und 250° einsetzt, bei 600° ist sie nach einer Stunde vollständig. Die Verflüchtigung von As_2S_2 beginnt zwischen 300 und 350° und ist bei 600° beendet, während die Verdampfung von As_2S_3 unterhalb 400° einsetzt und bei 700° vollständig ist.

Die Untersuchung der Verflüchtigungsprodukte erfolgte so, daß zunächst der Ges. As- bzw. Ges. S-Gehalt bestimmt wurde. Durch Behandlung mit NaOH geht As_2S_3 in Lösung nach: $As_2S_3 + 6\,NaOH = As(ONa)_3 + As(SNa)_3 + 3\,H_2O$, und im Filtrat kann der As_2S_3-Anteil leicht bestimmt werden. Dann wurde zunächst angenommen, daß im Rückstand noch vorhandener S bzw. As As_2S_2 bildet, der nach diesen Bindungen noch verbleibende Rest wird als freier S bzw. As angenommen. Diese Methode hat nur bedingten Wert, es konnte aber kein genaues Verfahren der Trennung von As, S und As-Sulfiden ausgearbeitet werden.

N_2-Strom.

stand			As-Verfl.	S-Verfl.	Sublimat		Das Sublimat besteht aus				Aussehen des Sublimats
As %	Diff. %		% v.Vorl	% v Vorl.	As %	S %	As %	As_2S_2 %	As_2S_3 %	S %	
			7,06								
0,76	2,26		69,84	7,70	94,58	5,46	86,36	—	13.64		schwarzgrau
3,74	0,60		77,95	20,68	70.68	29,40	19,21	46,31	34,48		gelbbraun
—	1,05		100	41,04	54,68	45,44			89,60	10,40	hellgelb
			33,24								
—	3,42	37,90 Cu	100	15,47	71,86	28,24	17,50	40,34	42,16		gelbbraun
—	3,70	19,70 „	100	40,78	38,74	61,34			63,40	36,60	hellgelb
		„	3.14								
8,68	0.60	38,20 Ni	53.46	18.24	65,34	34,74		46,20	53,86		dunkelbraun
—	3,52	21,88 „	100	38,76	38,46	61,82			56,48	43,68	hellgelb
			2,14								
5,08	2,34	28.92 Co	51,89	14,46	90,88	9,20	76,50		23,66		graubraun
—	2,44	16.38 „	100	33,61	49.66	50,30			81,40	18,60	hellgelb
5,68		34.80 Cu	31,76	—							
5,36		33.92 Ni	10,26	2,08							
4,21		24,44 Co	8,66	2,68							

Kritik der Versuchsergebnisse.

In voller Übereinstimmung mit den theoretischen Überlegungen, konnte nach Erreichung der Siedetemperatur der As-S-Verbindungen eine praktisch quantitative Entarsenizierung im N_2-Strom durch Zugabe von Pyrit erzielt werden, sehr im Gegensatz zum Zusatz von FeS. Hier unterschieden sich die Werte kaum von denen, die beim Erhitzen ohne jeden Zusatz erreicht werden konnten.

Durch rasche Ableitung der gebildeten dampfförmigen Produkte erfolgt eine starke Erniedrigung ihres Partialdruckes, wodurch ihre Verflüchtigung beschleunigt wird. Der durch Dissoziation des FeS_2 freiwerdende S wirkt so, daß zunächst, je nach der Affinität der Metalle zum S, eine mehr oder weniger starke Verdrängung des As erfolgt nach

$$MeAs + S = MeS + As.$$

Oder es überwiegt die Affinität des S zu As die des As zum Metall, z. B.

a) $2\,MeAs + 3\,S = 2\,Me + As_2S_3$;
b) $2\,Me + 2\,S = 2\,MeS$.

Als Beweis für eine Verdrängung sei Versuch V 12 mit Cu-Arsenid angeführt, da ja Cu die größte Affinität zum S besitzt. Die im Ausgangsmaterial vorliegenden 0,2889 g Cu brauchen zur Bildung von Cu_2S 0,0727 g S. Bei 0,1257 g wirksamem S könnte daher theoretisch maximal eine S-Verflüchtigung von $\frac{0{,}1257 - 0{,}0727}{0{,}2632} \cdot 100 = 20{,}13\%$ v. Vorl. erreicht werden. Da eine völlige Dissoziation wohl nicht stattgefunden hat, so ist der gefundene Wert der S-Verflüchtigung von 15,47% durchaus Beweis dafür, daß zunächst eine Verdrängung des As stattgefunden hat unter Bildung von Metallsulfid, wobei As dampfförmig entweicht. Auf weiteren Pyritzusatz tritt dann Bildung von As-Sulfiden ein. Die Untersuchung des Sublimats zeigt, daß mit Steigerung des Pyritzusatzes auch eine erhöhte Bildung der S-reichsten As-S-Verbindung eingetreten ist. Aus den Analysen des Sublimats kann geschlossen werden, daß die Bildung von As_2S_2 schwerer erfolgt als die von As_2S_3. So fand auch bei den Versuchen mit dem geringsten Pyritzusatz zu Beginn des Versuchs eine geringe Verflüchtigung von As_2S_3 statt; es konnte aber in diesen Fällen nie As_2S_2 festgestellt werden.

Ersetzen wir den zugesetzten Pyrit durch FeS, so verlaufen die Versuche nahezu negativ, die Werte der As-Verflüchtigung erreichen nur ungefähr die Höhe, die beim Erhitzen ohne jeden Zusatz gefunden worden ist. Dieser Befund läßt sich in Einklang bringen mit unseren theoretischen Betrachtungen. Der

Dampfdruck des S im FeS ist bei 700° praktisch 0, eine Umsetzung zu Metallsulfiden unter Bildung von dampfförmigem As findet daher nicht statt. Bei der Entarsenizierung im N_2-Strom wirkt also nur das locker gebundene S-Atom des FeS_2, die Verhältnisse liegen demnach ganz anders als bei Gegenwart von O_2.

c) Untersuchungen im CO_2-Strom.

Vorversuche.

Es soll zunächst das Verhalten von FeS_2 im CO_2-Strom untersucht werden.

Verhalten von Pyrit im CO_2-Strom.

Einfluß der Versuchstemperatur.

Einwage: 1,0000 g
Vers.-Dauer: 3 h
3 l/h CO_2

Vers.-Nr.	Vers.-Temp. °C	Rückstand		S. Verfl. % v. Vorl.
		Fe%	S%	
III 23	500	50,22	47,40	6,48
24	600	55,08	41,21	15,18
25	700	57,78	37,79	49,26
26	800	60,48	34,72	54,22
22	900	66,10	31,70	59,82
27	1000	69,66	21,48	71,92

Einfluß der Versuchsdauer.

Einwage: 1,0000 g
Vers.-Temp. 1000°
3 l/h CO_2

Vers.-Nr.	Vers.-Dauer h	Rückstand		S. Verfl. % v. Vorl.
		Fe%	S%	
III 20	2	61,65	33,24	57,04
27	3	69,66	21,48	71,92
21	4	68,04	12,60	83,84
28	5	69,12	7,58	92,34

Die Versuche zeigen, daß bis 700° vor allem die Dissoziation des FeS_2 erfolgt. Die starke Zunahme der S-Verflüchtigung bei höherer Temperatur können wir auf eine der vermuteten Reaktionen zurückführen, da der Schwefeldruck des FeS erst oberhalb 1000° Werte erreicht, die praktisch bedeutend sind. Eine Oxydation des S durch CO_2 scheint nicht eingetreten zu sein, da SO_2 nicht festgestellt werden konnte.

1. Versuche mit Fe-Arsenid.

Die Vorversuche erstrecken sich zunächst auf die Feststellung der notwendigen Pyritmenge, die bei der Versuchstemperatur die weitgehendste Entarsenizierung liefert.

Einfluß der Pyritmenge.

Einwage: 1,0000 g
Vers.-Temp.: 700°
Vers.-Dauer: 1 h
3 l/h CO_2

Vers.-Nr.	FeAs %	Pyrit %	As-Verfl. % v. Vorl.
4 a	70	30	50,26
b	60	40	70,23
c	50	50	87,61
d	40	60	89,10

Ein Pyritzusatz über 50% hinaus äußert sich nur in der Farbe des Sublimats, das bei 60% Pyritzusatz gelbbraun ist, gegenüber dem braunen Sublimat bei 50% Pyritzusatz. Die weiteren Vorversuche werden daher mit einem Gemisch aus 50 Gew.% FeAs und 50 Gew.% Pyrit ausgeführt, das folgende Zusammensetzung hat:

27,84% As
44,04% Fe
26,32% S
1,80% Rest

Einfluß der Versuchsdauer.

Einwage: 0,5000 g FeAs
0,5000 g Pyrit
Vers.-Temp.: 700°
3 l/h CO_2

Vers.-Nr.	Vers.-Dauer Std.	Rückstand			As-Verfl. % v. Vorl.	S-Verfl. % v. Vorl.
		As %	Fe %	S %		
4 c	1	4,32	59,40	12 79	87,61	28,76
8 a	2	2,13	n. b.	n b.	94,22	n. b.
8 b	3	1,37	63,45	13,48	96,44	40,05
8 c	4	1,22	n. b.	n. b.	96,80	n. b.

Für die folgenden Versuche wird eine Versuchsdauer von 2 h gewählt; die Zunahme der As-Verflüchtigung bei weiterer Steigerung der Versuchsdauer ist praktisch bedeutungslos.

Einfluß der Versuchstemperatur.

Einwage: 0,5000 g FeAs
0,5000 g Pyrit
Vers.-Dauer: 2 h
3 l/h CO_2

Vers.-Nr.	Vers. Temp.	Rückstand			As-Verfl. % v. Vorl.	S.-Verfl. % v. Vorl.	Sublimat	
		As%	Fe%	S%			As%	S%
III 1	400	25,20	48,06	20,22	4,89	22,30	n. b.	n. b.
2	500	20,41	52,65	21,25	37,32	30,97	69,90	30,24
3	600	9,29	55,62	23,00	73,49	30,62	65,75	34,38
8a	700	2,13	62,48	22 28	94,22	36,12	67,23	32,94
5	800	0,41	62,68	20,84	98,83	43,58	65,14	34,88
6	900	0,24	63,10	18,12	99,24	51,24	62,18	37,92

Einfluß eines Zusatzes von FeS.

Einwage: 0,5000 g FeAs, 0,5000 g FeS, mit 27,84% As, 55,10% Fe, 17,04% S
Vers.-Dauer 2 h
3 l/h CO_2

Vers.-Nr.	Vers.-Temp.	Rückstand			As-Verfl. % v. Vorl.	S-Verfl. % v. Vorl.
		Fe%	As%	S%		
III 118	700	63,30	12,73	19,14	60,20	2,24
119	800	66,00	8.58	19,71	74,24	3,36

Kritik der Versuchsergebnisse.

In früheren Versuchen war festgestellt worden, daß für eine weitgehende Entarsenizierung von Fe-Arsenid allein ein Erhitzen auf 1000° erforderlich ist, wobei eine Verflüchtigung von 88,45% des As-Vorl. möglich ist. Die Zerlegung erfolgte hier auf Grund der höheren Affinität des Fe zu O_2 gegenüber As. Durch den Zusatz von Pyrit wird neben einer Steigerung der Werte der As-Verflüchtigung gegenüber den Werten ohne Pyritzusatz vor allem erreicht, daß die Verflüchtigung bei niedrigeren Temperaturen einsetzt, wobei besonders das Temperaturgebiet zwischen 500 und 700° eine sehr starke Zunahme bringt. Die Untersuchung des Sublimats erfolgte genau so wie beim N_2. Im Sublimat lag vor allem As_2S_3 vor. Die Versuche, in denen FeS_2 durch FeS ersetzt wurde, lieferten nur Werte der As-Verflüchtigung, wie sie auch ohne jeden Zusatz erreicht werden konnten.

Ein Vergleich mit den im N_2-Strom erhaltenen Werten zeigt, daß erst von 800° an nennenswerte Unterschiede auftreten,

während bei 900° im CO_2-Strom eine nahezu quantitative Verflüchtigung erzielt werden kann. Eine Einwirkung von CO_2 auf FeS_2 bzw. FeS trat bis 800° nicht ein, wohl aber auf FeAs. Durch Bildung von As-Sulfiden bei tieferen Temperaturen und die Einwirkung von CO_2 auf FeAs bei höheren Temperaturen erklärt sich die weitgehende Entarsenizierung von FeAs im CO_2-Strom. Aus den in Fig. 17 zum Vergleich angegebenen Werten für FeAs ohne Pyritzusatz im N_2- und CO_2-Strom ist ersichtlich, daß die Steigerung im CO_2-Strom nicht so erheblich ist wie im N_2-Strom, wenn das Erhitzen zusammen mit Pyrit vorgenommen wird.

2. Versuche mit Cu-Arsenid.

Einfluß der Pyritmenge.

Einwage: 1,0000 g
Vers.-Temp. 600°
Vers.-Dauer 2 h
3 l/h CO_2

Vers.-Nr.	Cu-Arsenid %	Pyrit %	As i. Vorl. %	As i. Rs %	As-Verfl. % v. Vorl.
III 59	90	10	38,00	27,10	40,76
60	80	20	33,78	13,58	68,35
61	70	30	29,55	4,75	88,28
62	60	40	25,33	0,79	97,75
51	50	50	21,11	—	100

Die weiteren Versuche werden mit einem Pyritzusatz von 100% ausgeführt, als Versuchsdauer werden wieder wie beim Fe-Arsenid 2 h gewählt.

Einfluß der Versuchstemperatur.

Einwage: 0,5000 g Cu-Arsenid
0,5000 g Pyrit
Vers.-Dauer 2 h
3 l/h CO_2

Vers.-Nr.	Vers.-Temp.	Rückstand				As-Verfl. % v.Vorl.	S-Verfl. % v Vorl.	As-% i. Subl.
		S %	As %	Fe %	Cu %			
III 54	300	26,69	19,45	22,68	29,62	10,54	1,10	n. b.
55	400	27,53	16,35	23,49	31,13	28,14	2,93	„
56	450	27,81	15,14	23,90	31,63	34.53	3,46	„
57	500	29,25	10,50	25,38	33,44	57,04	3,99	„
58	550	30,22	5,51	27,27	35,71	78.87	7,11	„
51	600	31,59	—	28,62	37,95	100	8,55	82,14

Einfluß eines Zusatzes von FeS.

Einwage: 0,5000 g Cu-Arsenid, 0,5000 g FeS mit 17,04% S, 21,11% As, 28,89% Cu und 32,94% Fe
Vers.-Dauer: 2 h
3 l/h CO_2

Vers.-Nr.	Vers.-Temp.	Rückstand				As-Verfl. % v. Vorl.	S-Verfl. % v. Vorl.
		S%	As%	Fe%	Cu%		
III 120	500	18,20	15 87	30,85	35,18	30, 8	—
121	600	18,24	15,10	31,08	35,46	33,48	—

Für eine völlige Entarsenizierung ist ein Pyritzusatz von 100% ausreichend. Als geeignete Versuchsbedingungen ergaben sich eine Versuchsdauer von 2 h und eine Versuchstemperatur von 600°. Auffällig ist die im Verhältnis zum Fe-Arsenid äußerst geringe S-Verflüchtigung, die unter den genannten Bedingungen nur 8,55% des S-Vorlaufs beträgt. Das Sublimat enthält das As in metallischer Form. Infolge der höheren Affinität des S zum Cu ist das As aus dem Arsenid verdrängt worden, was die theoretischen Vermutungen bestätigt. Da mit FeS nur negative Ergebnisse zu erzielen sind, ist es ein weiterer Beweis dafür, daß es sich um eine Verdrängung des As durch das locker gebundene S-Atom des Pyrits handelt.

3. Versuche mit Ni-Arsenid.

Einfluß der Pyritmenge.

Einwage: 1,0000 g
Vers.-Dauer 2 h
Vers.-Temp.: 900°
3 l·h CO_2

Vers.-Nr.	Pyrit %	Ni-Ars. %	Rückstand				As-Verfl. % v. Vorl.	S-Verfl. % v. Vorl.
			Fe%	Ni%	S%	As%		
III 74	10	90	4.86	61.05	5,36	27,82	6,64	1.88
75	20	80	9,18	54.45	10,45	24,58	8.15	2,28
76	30	70	14,04	47,40	15 38	21.56	8,54	4.63
77	40	60	17,82	40,95	18,40	21 29	8,70	5 60
78	50	50	22.95	34,30	24.23	15.23	10,25	8,02
79	60	40	28,35	28,90	29,87	9,50	33,23	12,41
80	70	30	33,75	22.10	32,69	5,24	51,97	19,60
81	80	20	40,50	15,60	35.14	1,52	98,03	28,52
82	90	10	46,98	7, 0	39,07	—	100	30,14

Zur Entarsenizierung des Ni-Arsenids ist demnach eine größere Pyritmenge erforderlich als beim Fe- und Cu-Arsenid. Der Einfluß der Versuchstemperatur ist in der folgenden Zusammenstellung enthalten:

Einfluß der Versuchstemperatur.

Einwage: 0,9000 g FeS_2, 0,1000 g Ni_5As_2 mit 39,38% Fe, 6,69% Ni, 3,30% As, 47,38% S.
Vers.-Dauer 2 h
3 l/h CO_2

Vers.-Nr.	Vers.-Temp.	Rückstand				As-Verfl. % v.Vorl.	S-Verfl. % v.Vorl.
		S%	As%	Fe%	Ni%		
III 83	500	46,72	3,22	39,96	6,80	3,94	2,87
84	600	44,71	2,97	40,50	6,88	12,42	8,27
85	700	42,65	1,88	42,66	7,06	46,06	14,75
86	800	40,58	0,79	44,82	7,56	78,79	24,29
82	900	39,07	—	46,98	7,80	100	30,14

Vers.-Temp.: 900°
Einwage: 0,9000 g FeS_2
0,1000 g Ni_5As_2
3 l/h CO_2

Einfluß der Versuchsdauer auf die

Vers.-Nr.	Vers.-Dauer h	Rückstand					Zusammensetzung des Sublimats	
		S %	Fe %	Ni %	As %	Diff. %	As %	S %
III 87	½	47,25	40,50	6,85	1,77	3,63	50,4	49,58
88	1	43,20	42,12	7,15	0,91	6,02	33,50	66,62
89	1½	42,10	43,74	7,70	0,37	6,09	23,33	76,76
90	2	40,11	45,76	7,80	—	6,73	18,88	80,90

Es konnte gezeigt werden, daß für eine völlige Entarsenizierung des Ni-Arsenids ein erheblich höherer Pyritzusatz erforderlich ist. Die As-Verflüchtigung erreicht erst oberhalb 600° höhere Werte. Da bis dahin die S-Verflüchtigung ebenfalls gering ist, liegt die Vermutung nahe, daß sich zunächst Sulfarsenide bilden, etwa nach:

$$3\ Ni_5As_2 + 12\ FeS_2 = 6\ NiAsS + 3\ Ni_3S_2 + 12\ FeS$$

Erst bei weiterer Temperatursteigerung erfolgt dann eine Zerlegung dieses Sulfarsenids, wobei As und As_2S_3 verflüchtigen, As_2S_2 konnte nicht festgestellt werden:

$$3\ NiAsS + 2\ FeS_2 = Ni_3S_2 \cdot 2\ FeS + As_2S_3 + As$$

Die Zerlegung des Sulfarsenids erfolgt so, daß zunächst hauptsächlich As verflüchtigt; nach ½ h sind bereits 42,79% des As-Vorlaufs verflüchtigt gegen nur 2,93% des S-Vorlaufs. Erst nach längerer Versuchsdauer treten größere Schwefelmengen im Sublimat auf.

Einfluß eines Zusatzes von FeS.

Einwage: 0,9000 g FeS 0,1000 g $Ni_5 As_2$ mit 59,24% Fe, 6,69% Ni, 3,30% As, 30,68% S
Vers.-Dauer 2 h
3 l/h CO_2

Vers.-Nr.	Vers.-Temp	Rückstand					As-Verfl. % v. Vorl.	S-Verfl. % v. Vorl.
		S %	As %	Fe %	Ni %	Diff. %		
III 122	800	30,18	2.95	58,77	6.82	1,28	12,68	3,42
123	900	29.54	2,82	59,14	6,96	1,55	15,24	5,10

Zusammensetzung des Sublimats.

As-Verfl. % v. Vorl.	S-Verfl. % v. Vorl.	S-Bilanz			As-Bilanz		
		Rückstand %	Sublimat %	nachgew. %	Rückstand %	Sublimat %	nachgew. %
47,94	3.12	96,88	2.93	99,71	52,06	42,79	94,85
74,12	14,52	85,48	9,40	94,88	25,88	67,94	93,82
89,88	21,91	78,09	18.44	96,53	10,12	80,36	90,48
100	28,03	71,97	27,23	99,20	—	91,34	91,34

4. Versuche mit Co-Arsenid.

Einfluß der Pyritmenge.

Einwage: 1,0000 g
Vers.-Dauer: 2 h
Vers.-Temp.: 900°
3 l/h CO_2

Vers.-Nr.	Pyrit %	Co-Ars. %	Rückstand				As-Verfl. % v. Vorl.	S-Verfl. % v. Vorl.
			Fe %	As %	Co %	S %		
III 106	50	50	24,84	17,30	29,35	25,20	41,04	15,36
107	60	40	31,32	7,31	24,70	28,78	67,99	23,44
108	70	30	37,80	1.46	18,20	33,37	92,60	28,63
109	80	20	43,36	—	12,40	34,60	100	36,53

Einfluß der Versuchstemperatur.

Einwage: 0,8000 g FeS_2, 0,2000 g Co_3As_2 mit 35,01 % Fe, 10,38 % As, 9,59 % Co, 42,11 % S
Vers.-Dauer: 2 h
3 l/h CO_2

Vers.-Nr.	Vers. Temp.	Rückstand					As-Verfl. % v. Vorl.	S-Verfl. % v. Vorl.
		Fe %	As %	Co %	S %	Diff. %		
III 110	500	36,18	10,10	9,90	41,62	3,20	5,92	4,54
111	600	38,34	6,34	10,10	49,35	5,87	42,29	11,94
112	700	39,69	5,12	10,80	37,83	6,56	56,55	20,80
113	800	43,76	1,83	11,60	36,40	6,43	84,88	26,73
109	900	43,36	—	12,40	34,60	10,64	100	36,53

Vers.-Temp.: 900°
Einwage: 0,8000 g FeS_2
0,2000 g Co_3As_2
3 l/h CO_2

Einfluß der Versuchsdauer auf die

Vers.-Nr.	Vers.-Dauer	Rückstand					Sublimat	
		Fe %	Co %	S %	As %	Diff %	As %	S %
III 114	½	37,25	10,30	43,08	4,55	4,82	79,40	20,70
115	1	39,06	10,80	41,98	2,65	5 51	65,40	34,68
116	1½	41,34	11.25	39,20	0,36	7,85	53,80	46,26
117	2	42,12	12,20	36,20	—	9,48	44,20	56,02

Auch beim Co-Arsenid ist ein höherer Pyritzusatz notwendig als beim Fe- bzw. Cu-Arsenid; es sind 80% Pyrit ausreichend. Sonst ähnelt die Entarsenizierung des Co-Arsenids der des Ni-Arsenids weitgehend. Ob Co_2S_3 mit FeS steinähnliche Verbindungen bildet, ist aus dem Schrifttum nicht mit Sicherheit zu ersehen.

d) Untersuchungen im H_2-Strom.

Vorversuche.

Zu den Vorversuchen diente wieder ein Gemisch aus 50 Gew.% FeAs und 50 Gew.% Pyrit mit folgender Zusammensetzung:

27,84% As
26,32% S
44,04% Fe
1,80% Rest.

Einfluß eines Zusatzes von FeS.

Einwage: 0,8000 g FeS, 0,2000 g Co_3As_2 mit 52,70% Fe, 10,38% As, 9,58% Co, 27,27% S
Vers.-Dauer: 2 h
3 l/h CO_2

Vers.-Nr.	Vers.-Temp.	Rückstand					As-Verfl. % v. Vorl.	S-Verfl. % v. Vorl.
		Fe %	As %	Co %	S %	Diff. %		
III 124	800	53,12	9,87	9,54	26,74	0,82	6,98	4,12
125	900	53,30	9,45	9,68	26,64	0,93	9,96	5,08

Zusammensetzung des Sublimats.

As-Verfl. % v. Vorl.	S-Verfl. % v. Vorl.	S-Bilanz			As-Bilanz		
		Rs %	Sublimat %	nachgew. %	Rs %	Sublimat %	nachgew. %
60,20	4,20	95,80	3,60	99,40	39,80	56,40	96,20
78,05	10,40	89,60	8,90	98,50	21,95	74,80	96,75
94,30	21,30	78,70	18,90	97,60	5,70	89,62	95,32
100	32,40	67,60	29,80	97,40	—	96,20	96,20

Zunächst soll der Einfluß von Versuchstemperatur und Versuchsdauer festgestellt werden.

Einfluß der Temperatur.

Vers.-Dauer: 1 h
Einwage: 0,5000 g FeAs
0,5000 g Pyrit
3 l/h H_2

Vers.-Nr.	Vers.-Temp.	As-Verfl. % v. Vorl.
II 8	400	12,55
6	500	25,22
7	600	34,19
10	700	39,24
5	800	41,40

Einfluß der Versuchsdauer.

Vers.-Temp. 700°. Einwage: 0,5000 g FeAs. 0,5000 g Pyrit 3 l/h H_2.

Vers.-Nr,	Vers.-Dauer h	As-Verfl. % v. Vorl.
II 18	1/2	24.48
10	1	39,24
19	2	41,26
20	3	41,95

Eine Steigerung der Versuchstemperatur über 700° hinaus und der Versuchsdauer über 1 h bringt nur eine so geringe Steigerung der Verflüchtigungswerte, daß wir die Versuche bei 700° und einer einstündigen Versuchsdauer ausführen. Ein Vergleich mit den Werten der As-Verflüchtigung ohne Pyritzusatz zeigt, daß zwar eine Steigerung eingetreten ist, doch ist diese im Vergleich mit den N_2-Werten unbefriedigend. Wir hatten vermutet, daß im H_2-Strom infolge Zersetzung des FeS_2 ein erhöhter Pyritverbrauch eintreten könnte. Wir wollen deshalb untersuchen, wie sich ein erhöhter Pyritzusatz auf die Verflüchtigung auswirkt.

Einfluß des Pyritzusatzes.

Vers.-Dauer: 1 h. Vers.-Temp. 700°. Einwage: 1,0000 g. 3 l/h H_2.

Vers.-Nr.	% FeAs	% Pyrit	As-Verfl. % v. Vorl.	S-Verfl. % v. Vorl.
II 10	50	50	39,24	80,81
16	25	75	72,56	45,92
25	10	90	100	47,91

Arsenide + Pyrit

Vers.-Temp.: 700°. Vers.-Dauer: 1 h. Einwage: 2,0000 g. 3 l/h H_2

Vers.-Nr.	Pyrit-zusatz %	Arsenid-zusatz %		Ausgangsmaterial					Rück		
				%	As %	S %	Fe %	Diff. %	%	As %	S %
II 46	50	50	Fe-Arsenid	—	27,84	26,32	44.04	1,80	—	21,01	19,86
47	75	25	„	—	13,92	39,48	43,91	2,69	—	3,75	32,70
48	90	10	„	—	5,57	47.38	43,82	3 23	—	0,30	37,55
49	50	50	Cu-Arsenid	28,89 Cu	21.11	26.32	21,88	1,80	40,82 Cu	17,41	8,34
50	75	25	„	14,44 „	10,56	39,48	32,83	2,69	19,04 „	2,87	31,21
51	90	10	„	5,78 „	4,22	47,38	39,38	3,24	7,74 „	—	35,32
52	50	50	Ni-Arsenid	33,44 Ni	16,48	26.32	21,88	1,88	41,80 Ni	18.03	10,42
53	75	25	„	16,72 „	8,24	39,48	32,83	2,73	21,78 „	6,81	28,13
54	90	10	„	6,69 „	3,31	47,38	39,38	3,24	8,86 „	1,95	34,68
55	95	5	„	3,35 „	1,65	50,02	41,57	3,41	4,22 „	0,15	38,90
56	90	10	Co-Arsenid	4,79 Co	5,19	47,38	39,38	3,26	6,23 Co	2.52	35.92
57	95	5	„	2,39 „	2,60	50,02	41,57	3,42	3,08 „	0,46	38,54

Es zeigt sich also, daß tatsächlich durch Steigerung des Pyritzusatzes eine Zunahme der As-Verflüchtigung eintritt; auffällig sind die hohen Werte der S-Verflüchtigung. Die in $CuSO_4$ geleiteten Gase ergeben eine schwarze Fällung von CuS. Die folgenden Versuche zeigen die Stärke der Zersetzung einiger Sulfide durch H_2.

Zersetzung von Sulfiden durch H_2.

Einwage: 1,0000 g. Vers.-Dauer 1 h. 3 l/h H_2

Vers.-Nr.	Sulfid	Vers.-Temp.	% vom Vorlauf		
			S als H_2S	S im Rs	S nachgew.
II 31	FeS_2	500	40,46	58,51	98,97
32	„	600	47,67	49,06	96,73
33	„	700	48,65	47,61	96,06
34	„	800	60,92	37,04	97,96
35	„	900	71,64	21,17	92,81
42	FeS	600	3,24	95,40	98,64
43	„	700	7,68	89,14	96,82
44	„	800	26,32	68,64	94,96
45	„	900	44,18	51,50	95,68
36	As_2S_2	500	80,72	17,13	97,85
37	„	600	87,84	1,66	89,50
38	„	700	93,30	—	93,30
39	As_2S_3	500	24,04	74,93	98,97
40	„	600	78,62	17,14	95,76
41	„	700	88,56	—	88,56

im H_2-Strom.

stand		Zusammensetzung des Sublimats		As-Verfl. % v. Vorl.	S-Verfl. % v. Vorl.	Schwefelbilanz				Arsenbilanz		
Fe %	Diff. %	As %	S %			Im Rs %	Als H_2S %	Im Subl. %	nachgew. %	Im Rs %	Im Subl. %	nachgew. %
55,89	3,24	78,34	21,80	40,39	40,40	59,60	28,55	7,63	95,78	59,61	25,87	85,48
61,56	1,99	78,88	21,20	80,95	41,16	58,84	32,29	5,35	96,48	19,05	56,65	75,70
58,86	3,29	71,14	29,05	95,98	40,73	59,27	28,16	4,31	91,44	4,02	81,74	85,76
30,80	2,33	80,64	19,48	41,40	76,68	23,32	59,48	9,78	92,58	59,60	30.60	90,20
43,25	3,63	78,64	21,62	79,38	40.24	59,76	30,48	6,94	97,18	20,62	64,14	84,76
52,64	4,30	76,68	23.74	100	44,23	55,77	31,14	7,24	94,15	—	86,48	86,48
27,35	2,40	75,44	24,86	12,48	68,24	31,72	54,24	8,24	94,20	87,52	8,26	95,78
40,70	2,58	76,64	23,68	36,68	46,28	53,72	38,46	7,94	100,12	63,52	25,94	90,46
52,14	2,37	80,90	18,88	78,22	46,28	53,72	24,24	8,12	86,10	21,78	68,28	90,06
53.37	3,36	73,78	26,48	92,68	39,74	60,26	26,48	8,48	95,22	7,32	82,36	89,68
52,21	3,12	76,14	23,96	62,40	44,68	55,32	33,19	6,42	54,93	37,60	51,58	89,18
54,56	3,37	73,68	26,43	86,38	40,22	59,78	30,48	7,18	97,44	13,62	74,18	87,80

Vers.-Temp.: 700°
Vers.-Dauer: 1 h
Einwage: 1,0000 g
3 l/h H_2

Arsenide + FeS

Vers.-Nr.	FeS-Zusatz %	Arsenidzusatz %	Ausgangsmaterial %	As %	Fe %	S %
II 46	90	10 Fe-Arsenid	—	5,57	63,72	30,67
47	90	10 Cu-Arsenid	5,78 Cu	4,22	59,24	30,67
48	90	10 Ni-Arsenid	6,69 Ni	3,31	59,24	30,67
49	90	10 Co-Arsenid	4,79 Co	5,19	59,24	30,67

Vers.-Temp.: 700°
Vers.-Dauer: 1 h
Einwage: 1,0000 g
Gasmenge 3 l/h CO

Versuche im CO-Strom.

Vers. Nr	Zusammensetzung des Gemisches	Rückstand %	Fe %	S %	As %	As-Verfl. % v. Vorl	S Verfl. % v. Vorl.	Sublimat
VI 1	50 % Pyrit + 50 % Fe-Arsenid		63,02	31,08	4,39	87,36	11,70	
2	75 % „ + 25 % „		63,56	33,56	—	100	39,68	met. As
3	50 % „ + 50 % Cu-Arsenid	38,76 Cu	29,36	29,50	—	100	16,44	mit aus-
4	75 % „ + 25 % „	19,40 „	44,60	32,98	—	100	38,76	geschie-
5	50 % „ + 50 % Ni-Arsenid	38,44 Ni	25,65	25,38	8,98	52,68	16,12	denem
6	75 % „ + 25 % „	21,96 „	43,12	30,98	—	100	40,24	C
7	50 % „ + 50 % Co-Arsenid	29,20 Co	26,70	26,94	14,96	52,74	16,08	
8	75 % „ + 25 % „	16,32 „	44,80	34,78	—	100	35,40	

Kritik der Versuchsergebnisse.

Die Versuche haben gezeigt, daß im H_2-Strom erst bei hohem Pyritzusatz eine weitgehende Entarsenizierung von Fe-, Ni-, Co-, eine vollständige von Cu-Arsenid erreichbar ist. Der gegenüber den Versuchen im N_2-Strom erhöhte Pyritverbrauch wird bedingt durch die Zersetzung des FeS_2 durch H_2. Ein Teil des S wird sofort als H_2S aus dem System entfernt. Die Untersuchungen lassen erkennen, daß diese Reaktion zunächst ungefähr zur Bildung von FeS führt, das nur 7,68% seines S-Gehaltes bei 700° als H_2S verliert. Wie wir bei den Versuchen im N_2-Strom feststellen konnten, ist es aber das locker gebundene S-Atom des Pyrits, das zur Bildung von As-Sulfiden führt. Sobald also im Rückstand FeS vorliegt, kommt der Prozeß der Entarsenizierung

im H_2-Strom.

Rückstand				As-verfl.	S-verfl.	Schwefelbilanz		
%	As %	Fe %	S %	% v.Vorl.	% v.Vorl.	Rs %	H_2S %	nachgew. %
	4,98	65,84	29,12	13,44	8,14	91,86	6,98	98,84
6,06 Cu	2,52	62,15	29,61	43,20	8,84	91,16	7,06	98,22
6,84 Ni	3,18	60,80	29,10	6,48	7,42	92,58	5,12	97,70
4,92 Co	5,09	60,91	29,00	4,58	7,98	92,02	6,43	98,45

zum Stillstand. Auf weiteren Zusatz von Pyrit vergrößert sich die Menge des durch Dissoziation frei werdenden S. Da wir für alle Versuche die gleiche Gasmenge von 3 l/h H_2 verwenden, ist die als H_2S entfernte Menge ungefähr konstant, es bleibt also eine erhöhte Menge wirksamer S, der für die Bildung von As-Sulfiden zur Verfügung steht. Diese primär gebildeten Arsensulfide unterliegen aber sehr leicht der Zersetzung durch H_2, wie wir es in Vorversuchen nachgewiesen haben. Wir finden daher in allen Fällen ein schwarzes Sublimat, das vorwiegend As enthält. Die verhältnismäßig große Menge nicht nachweisbaren As erklärt sich dadurch, daß bei Steigerung des Pyritzusatzes die As-Menge des Vorlaufs immer geringer wird, nicht erfaßbare Mengen des Sublimats daher viel stärker ins Gewicht fallen. Wie wir schon auf Grund theoretischer Überlegungen erwartet haben, scheidet eine Entarsenizierung im H_2-Strom praktisch aus, wenn lediglich die Entfernung des As bezweckt wird und nicht die Gewinnung des S als H_2S.

Im Gegensatz zu diesen Untersuchungen wird im CO-Strom eine restlose Entarsenizierung erreicht (Fig. 18).

Aus der Tatsache des Vorhandenseins von C und SO_2 wurde zunächst dieser Befund so erklärt, daß As-Sulfide durch CO unter Bildung von As und SO_2 zersetzt werden, wobei eine Abscheidung von C erfolgt, z. B.

$$As_2S_2 + 4\ CO = 2\ As + 4\ C + 2\ SO_2$$
$$As_2S_3 + 6\ CO = 2\ As + 6\ C + 3\ SO_2$$

Diese Erklärung erschien aber sehr unbefriedigend, weil eine solche Reaktion wegen der großen Affinität des Kohlenstoffs zum Sauerstoff thermochemisch nicht zu erwarten stand. Wir nahmen daher an, daß Bildung von Kohlenoxysulfid eingetreten ist. Im Schrifttum sind übereinstimmende Ansichten über die auf-

tretenden Reaktionen nicht zu finden, doch kann angenommen werden, daß bei den Versuchstemperaturen gebildetes COS zerfällt nach:

$$2\ COS \rightleftharpoons CO_2 + CS_2.$$

Dieses CO_2 reagiert dann zum geringen Teil weiter mit S unter Bildung von CO bzw. COS und SO_2. Auf diese Weise läßt sich die Bildung von C und SO_2, die beide einwandfrei nachgewiesen worden sind, erklären.

In reiner CO-Atmosphäre entsteht also immer ein Sublimat, das As enthält. Wenn im Schachtofen As_2O_3 entsteht, so ist diese Bildung auf sekundäre Vorgänge zurückzuführen, entweder auf Oxydation des durch Zersetzung von As-Sulfiden durch CO entstandenem As oder durch direkte Oxydation von As-Sulfiden.

C. Zusammenfassung.

Um den Chemismus zu klären, der zur Entfernung von As aus Speisen durch Erhitzen in Gegenwart von Pyrit führt, wie es verschiedene Verfahren im Großbetrieb bezwecken, wurden die As-ärmsten Arsenide des Fe, Cu, Ni und Co künstlich hergestellt und durch Erhitzen auf Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes mit und ohne Pyritzusatz in verschiedenen Gasen (N_2, H_2, CO, CO_2 und Luft) die Bedingungen, die zur Entarsenizierung führen, untersucht.

Beim Erhitzen der Arsenide ohne Pyritzusatz im N_2-, H_2- und CO-Strom erfolgt lediglich eine teilweise Dissoziation. Dabei erreichen die Werte der As-Verflüchtung nur beim Cu-Arsenid eine Höhe von 40%, während für die anderen Arsenide wesentlich niedrigere Werte erhalten werden. Zum Teil sehr verschieden von diesem Befund sind die Ergebnisse oxydierender Atmosphäre. Im CO_2-Strom findet eine Oxydation des As nicht statt, wohl aber der Metalloxyde. Da die Affinität des Fe zu O_2 die zu As überwiegt, gelang eine weitgehende Entarsenizierung des Fe-Arsenids, während die Werte der übrigen Arsenide gegen die im N_2, H_2 und CO-Strom erhaltenen nur geringe Unterschiede ergaben. In Luft trat As_2O_3- und Arsenatbildung ein. Die gebildeten Arsenate lassen sich durch Erhitzen nur zum Teil zerlegen. Die Untersuchungen zeigten, daß Fe-Arsenat am unbeständigsten ist und seine Überführung in Oxyd weitgehend gelingt. Während Auflockerungsmittel im CO_2-Strom ohne Einfluß bleiben, verhindern CaO und MgO die Entarsenizierung im Luftstrom nahezu restlos.

Ein weiteres Ergebnis der Untersuchungen über das Verhalten der Arsenide beim Erhitzen ohne Pyritzusatz ist der im N_2-, H_2- und CO-Strom festgestellte Umschlag der Affinität des

Ni und Co zu As. Während in diesen Gasen bis 800° die höchste Affinität für Co gefunden wurde, also eine Bestätigung der Angaben des Schrifttums, wurde dann festgestellt, daß von 900° an die höchste Affinität zu As dem Ni zukommt. In oxydierender Atmosphäre blieb dieser Affinitätsumschlag zunächst aus, doch konnte in den Untersuchungen der Nachweis erbracht werden, daß sich bei der Röstung von Co-Arsenid eine dichte Oxyd- bzw. Arsenatkruste bildete, die den Ablauf der Reaktion stark hemmte. Nach Zerstörung dieser Schicht gelang die Entarsenizierung vollkommener als von Ni-Arsenid, was die obigen Feststellungen bestätigt.

Beim Erhitzen der Arsenide mit Pyrit ergaben sich zwei Möglichkeiten, die zur restlosen Entarsenizierung führen können:

1. Die Entarsenizierung beruht auf der Bildung von As- bzw. Metall-Sulfiden. Zu diesem Ergebnis führten die Untersuchungen im N_2-, H_2-, CO- und CO_2-Strom. Dabei konnte gezeigt werden, daß lediglich das locker gebundene S-Atom des FeS_2 für die Entarsenizierung wirksam ist. Die Versuche, in denen FeS_2 durch FeS ersetzt wurde, verliefen nahezu negativ. Die Untersuchung des Sublimats zeigte, daß die Bildung von As_2S_3 bedeutend leichter erfolgte als die von As_2S_2. In H_2-Atmosphäre beeinflussen sekundäre Vorgänge die Entarsenizierung; sowohl im H_2- als auch im CO-Strom wird ein Sublimat von As erhalten. Im H_2-Strom werden As-Sulfide und Metallsulfide zersetzt unter Bildung von H_2S; dadurch wird ein erhöhter Pyritverbrauch hervorgerufen, womit die praktische Ausführung im H_2-Strom als unzweckmäßig ausscheidet.

2. Die Entarsenizierung erfolgt durch die gasförmigen Reaktionsprodukte des Pyrits mit O_2: SO_2 und SO_3. Die Entarsenizierung erwies sich als abhängig vom Vorhandensein von Metallarsenaten und Metallsulfaten. Nach Erreichung der Dissoziationstemperatur der Metallsulfate wirkt SO_3 auf Arsenate bzw. auf Arsenite, die durch Reduktion mit SO_2 entstanden sind. Eine Bildung von As-Sulfiden mit nachfolgender Oxydation findet nicht statt. Die Entarsenizierung ist sowohl mit FeS_2 als auch mit FeS durchführbar. Durch Gasanalysen konnte gezeigt werden, daß das locker gebundene S-Atom bereits zum größten Teil aus dem System entfernt ist, ohne den Prozeß der Entarsenizierung beeinflußt zu haben. Es ergab sich, daß einem jeweiligen Anstieg des SO_3-Gehaltes der Gase ein Anstieg der As-Verflüchtung entsprach. Dabei ist für den Prozeß der Entarsenizierung nicht nur die Dissoziation der Fe-Sulfate maßgebend, sondern auch die der bei der Röstung entstehenden anderen Metallsulfate, wie es beim Cu-, Ni- und Co-Arsenid gezeigt werden konnte.

Ein Vergleich der beiden Möglichkeiten zeigt, daß die Entarsenizierung, die durch die Bildung von Sulfiden hervorgerufen wird, zwischen 500 und 700° bereits sehr hohe Werte erreicht, während für die Entarsenizierung in Luft höhere Temperaturen erforderlich sind, was durch die Arsenatbildung bedingt wird. Zu dem gleichen Schluß kommen V. Tafel und G. Lampe in der am Anfang erwähnten Arbeit. Ein weiterer Unterschied liegt in der Zusammensetzung des Sublimats:

in Luft	N_2, CO_2	H_2, CO
As_2O_3	As, As_2S_2 As_2S_3	As

Schlußfolgerungen.

1. Die nur geringe Entarsenizierung beim Erhitzen der Arsenide ohne Pyritzusatz beruht auf Dissoziation. Eine weitgehende Entarsenizierung gelingt für Fe-Arsenid im CO_2-Strom, in Luft wird nur ein Teil des As als As_2O_3 entfernt, der Rest bildet Arsenat.

2. Die bisherigen Angaben über die Affinitäten der Metalle zu As wurden bis 800° bestätigt. Bei 900° ergab sich ein Umschlag derart, daß Ni die höchste Affinität zu As besitzt.

3. Die Entarsenizierung beim Erhitzen der Arsenide zusammen mit Pyrit kann durch Bildung von As- oder Metall-Sulfiden erfolgen oder durch die Einwirkung von SO_2 und SO_3 auf Arsenate bzw. Arsenite.

4. Im N_2-, H_2-, CO- und CO_2-Strom wird die Entarsenizierung durch Bildung von Sulfiden bewirkt. Wirksam ist nur das locker gebundene S-Atom des Pyrits. Versuche mit FeS verlaufen nahezu negativ. Infolge der starken Bindung, der das freiwerdende S-Atom im H_2-Strom unterliegt, scheiden Verfahren im H_2-Strom praktisch aus.

5. In Luft beruht die Entarsenizierung auf der Einwirkung von SO_3 auf bei der Röstung entstandene Arsenate bzw. Arsenite. Eine Bildung von As-Sulfiden mit nachfolgender Oxydation erfolgt nicht; denn die Entarsenizierung gelingt auch mit FeS; das locker gebundene S-Atom des FeS_2 ist bereits zum größten Teil verbrannt, bevor der Prozeß der Entarsenizierung beginnt.

6. Die Entarsenizierung duch Sulfidbildung, also in inerter Atmosphäre, gelingt bei tieferer Temperatur als in Luft.

7. Die Zerlegung von Sulfarseniden erfolgt offenbar so, daß am Anfang hauptsächlich As verflüchtigt wird, erst später As_2S_3.

Analysenmethoden.

1. As, Fe, S.

Die feingepulverte Einwage wird mit konz. H_2SO_4 aufgeschlossen, nach dem Abkühlen mit H_2O verdünnt und aufgekocht. As wird mit H_2S als As_2S_3 gefällt und gewogen. Das H_2SO_4-saure Filtrat wird durch Kochen eingeengt, vom H_2S befreit, gegen Ende mit Bromsalzsäure oxydiert, deren Überschuß durch weiteres Kochen zerstört. Das Fe wird mit NH_3 gefällt und durch Titration mit $KMnO_4$ bestimmt. Der S-Gehalt wird in einer besonderen Einwage nach Aufschluß mit Na_2CO_3-Na_2O_2 im Eisentiegel ermittelt.

2. Cu, As, Fe, S.

Die feingepulverte Einwage wird mit konz. H_2SO_4 aufgeschlossen und nach dem Abkühlen mit H_2O verdünnt. Nach Destillation der Lösung mit Hydrazinsulfat als Reduktionsmittel und KBr als Katalysator erfolgt die Trennung des As, das im Destillat mit H_2S gefällt und als As_2S_3 gewogen wird. Der verdünnte Destillationsrückstand wird mit H_2S behandelt; das CuS wird abfiltriert, in HNO_3 gelöst und das Cu elektrolytisch bestimmt. Fe- und S-Bestimmung wie unter 1.

3. As, Ni, Fe, S.

Die feingepulverte Einwage wird mit konz. H_2SO_4 aufgeschlossen und nach dem Abkühlen und Verdünnen mit H_2O, As als As_2S_3 bestimmt. Das Filtrat der H_2S-Fällung wird eingeengt mit Bromwasser oxydiert und der Acetatmethode unterworfen. Nach Umfällung wird das Fe durch Titration bestimmt. Das Filtrat wird mehrmals mit konz. H_2SO_4 unter Zusatz von H_2O_2 eingedampft und das Ni aus stark ammoniakalischer Lösung elektrolytisch bestimmt.

4. As, Co, Fe, S.

Arsenbestimmung wie unter 3. Das Filtrat der H_2S-Fällung wird mit NH_3 alkalisch gemacht und mit H_2S gefällt. Die Sulfide des Co und Fe werden abfiltriert und in HNO_3-HCl gelöst, mit konz. HCl abgedampft; das Fe und Co werden nach der Acetatmethode getrennt, das Fe wird durch Titration bestimmt, Co aus stark NH_3-haltiger Lösung elektrolytisch, nachdem die überschüssige Essigsäure, wie unter 3, entfernt worden ist.

Es ist mir ein besonderes Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr.-Ing. V. Tafel, für seine wichtigen Anregungen und sein gütiges Entgegenkommen bei der Ausführung dieser Arbeit herzlichst zu danken.

Lebenslauf.

Am 2. September 1906 wurde ich als Sohn des Lehrers Wilhelm Loose in Hausdorf, Kr. Waldenburg, geboren.

Nach Besuch der Grundschule trat ich 1916 in die Städt. Realschule IV zu Breslau, spätere Gerhart Hauptmann-Oberrealschule, ein und verließ diese Anstalt mit dem Reifezeugnis im Jahre 1925. Ich leistete die vorgeschriebene Praktikantenzeit und wurde im Winter-Semester 1925 an der Technischen Hochschule in Breslau immatrikuliert, an der ich im März 1930 die Diplom-Hauptprüfung in der Fachrichtung Metallhüttenkunde ablegte. Von dieser Zeit an bin ich mit der Abfassung der vorliegenden Arbeit beschäftigt.

Vom 1. November 1929 bis 1. Mai 1930 und vom 1. Juli 1930 bis zum 1. Oktober 1930 war ich als Hilfsassistent am Metallhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule Breslau angestellt.

Hanns-Walter Loose.

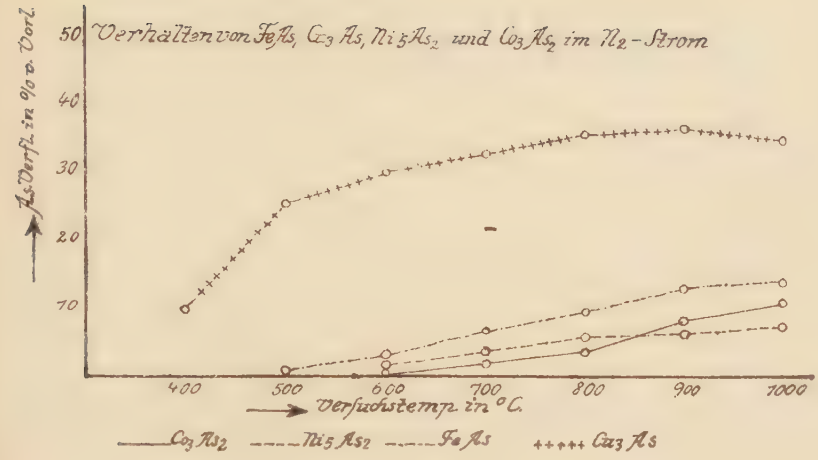

Verhalten von FeAs, Co3As, Ni5As2 und Co3As2 im N2-Strom
As-Verfl. in % v. Vorl.
50
40
30
20
10
400
500
600
700
800
900
1000
Versuchstemp. in °C.
Co3As2
Ni5As2
FeAs
Cu3As

Fig. 1

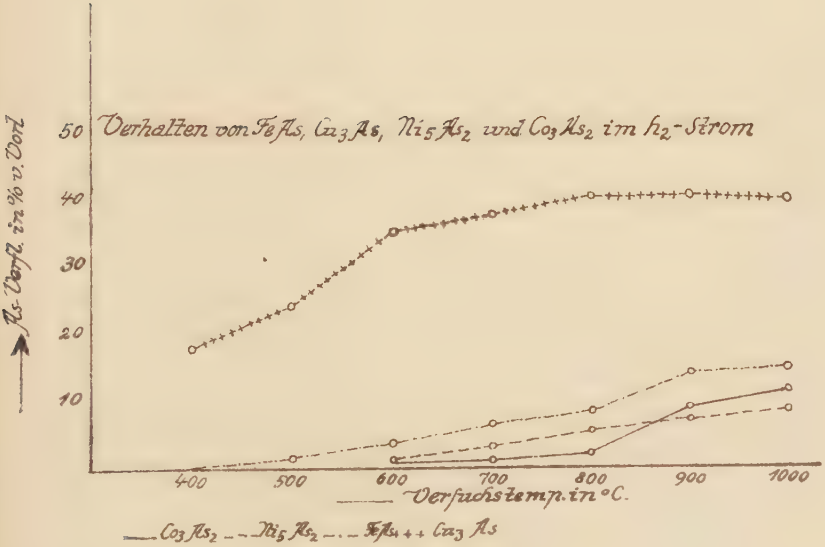

Verhalten von FeAs, Cu3As, Ni5As2 und Co3As2 im h2-Strom
As-Verfl. in % v. Vorl.
50
40
30
20
10
400
500
600
700
800
900
1000
Versuchstemp. in °C.
Co3As2
Ni5As2
FeAs
Cu3As

Fig. 2

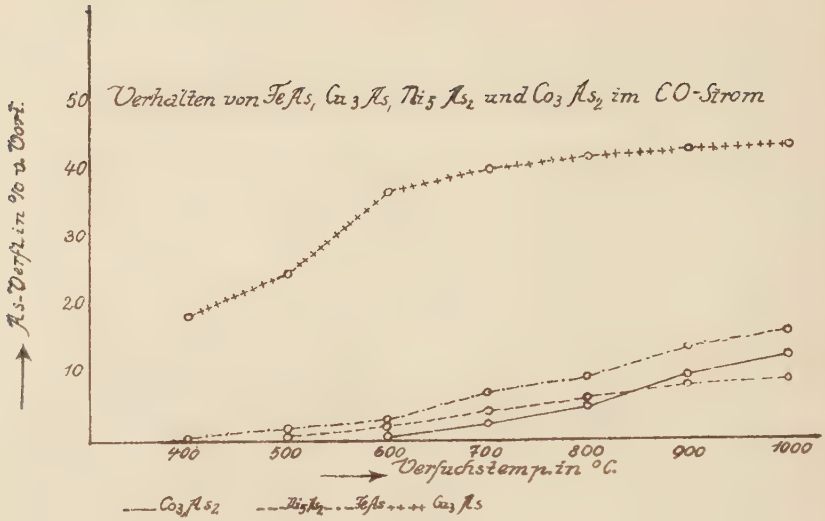

Verhalten von FeAs, Cu3As, Ni5As2 und Co3As2 im CO-Strom
As-Verfl. in % v. Vorr.
50
40
30
20
10
400
500
600
700
800
900
1000
Versuchstemp. in °C.
Co3As2
Ni5As2
FeAs
Cu3As

Fig. 3

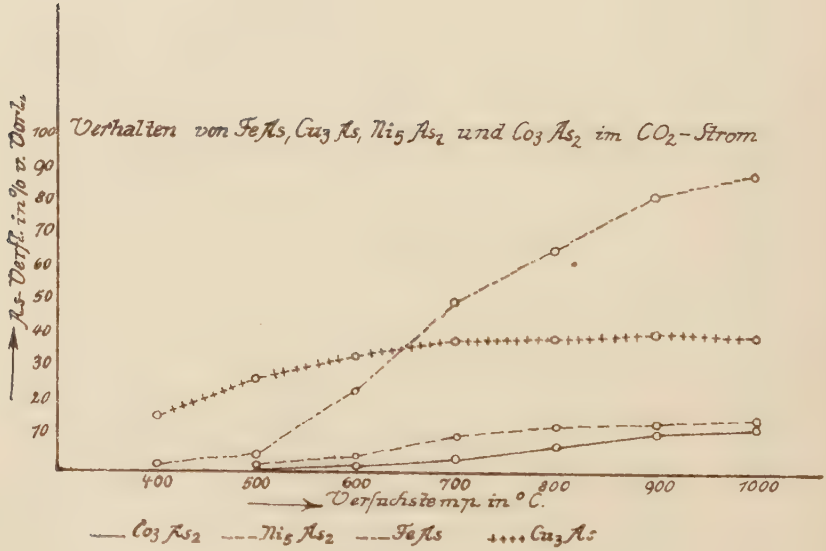

Verhalten von FeAs, Cu3As, Ni5As2 und Co3As2 im CO2-Strom
As-Verfl. in % v. Vorr.
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
400
500
600
700
800
900
1000
Versuchstemp. in °C.
Co3As2
Ni5As2
FeAs
Cu3As

Fig. 4

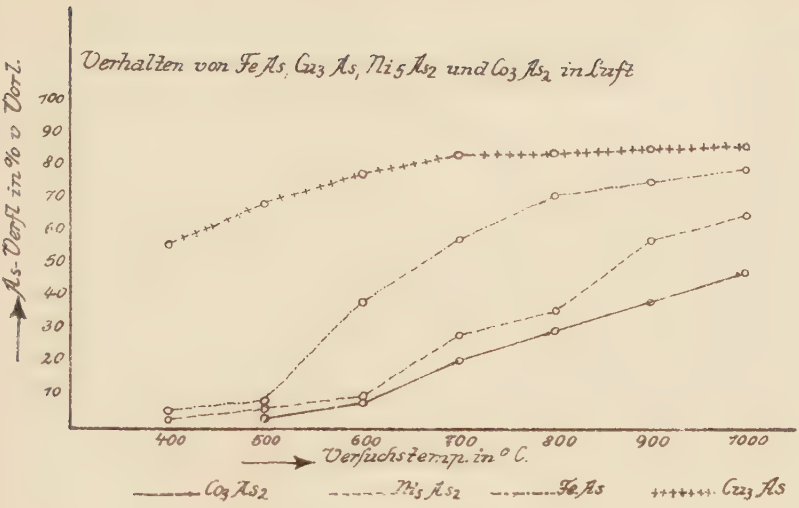

Verhalten von FeAs, Cu3As, Ni5As2 und Co3As2 in Luft
As-Verf. in % v. Vorl.
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
400
500
600
700
800
900
1000
Versuchstemp. in °C.
Co3As2
Ni5As2
FeAs
Cu3As

Fig. 5

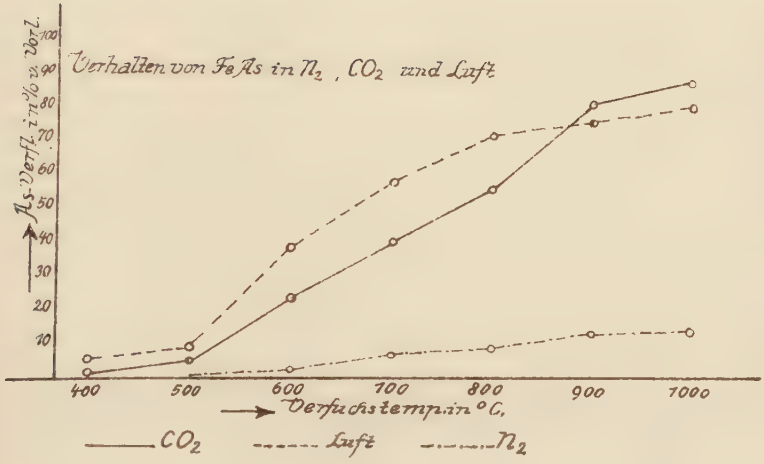

Verhalten von FeAs in N2, CO2 und Luft
As-Verf. in % v. Vorl.
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
400
500
600
700
800
900
1000
Versuchstemp. in °C.
CO2
Luft
N2

Fig 6

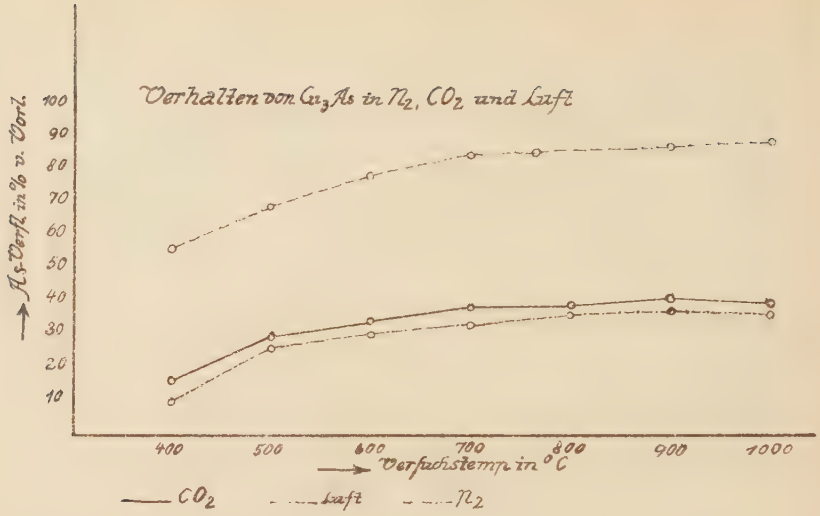

Verhalten von Cu_3As in N_2, CO_2 und Luft
As-Verfl. in % v. Vorl.
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
400
500
600
700
800
900
1000
Versuchstemp. in °C
CO_2
Luft
N_2

Fig. 7

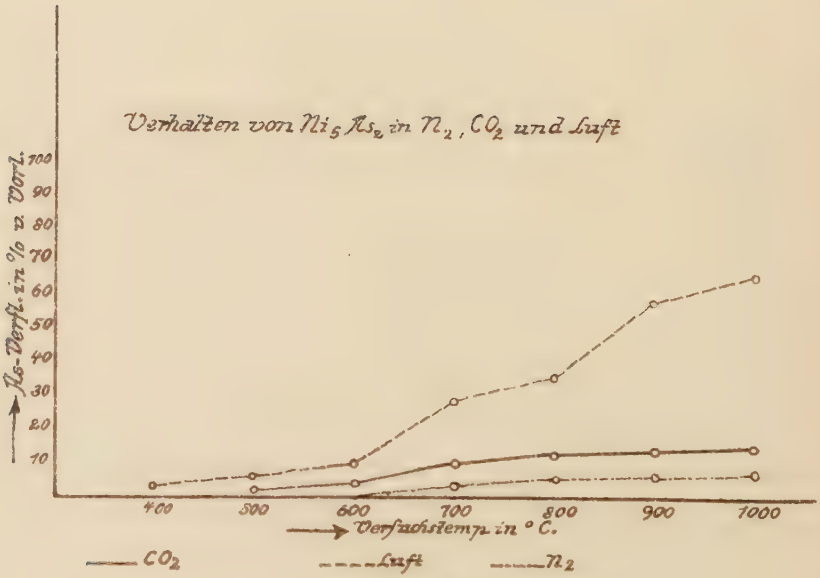

Verhalten von Ni_5As_2 in N_2, CO_2 und Luft
As-Verfl. in % v. Vorl.
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
400
500
600
700
800
900
1000
Versuchstemp. in °C.
CO_2
Luft
N_2

Fig. 8

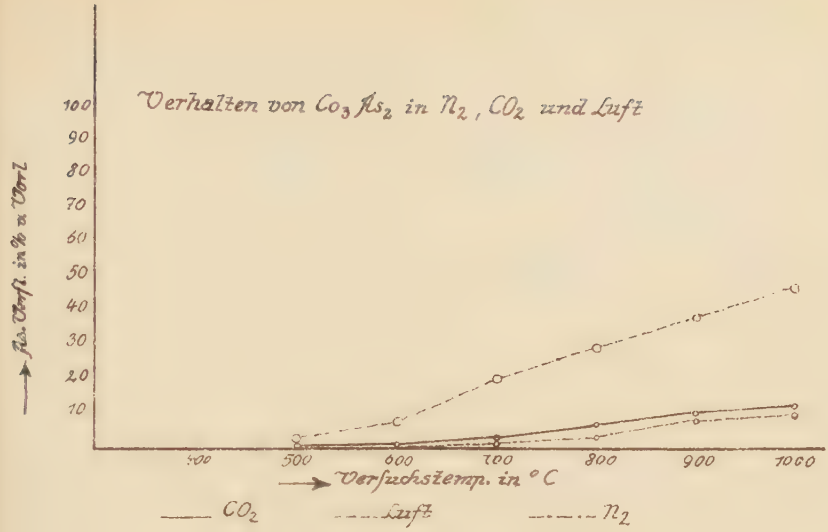

Verhalten von Co_3As_2 in N_2, CO_2 und Luft
As. Vers. in % v. Vorl.
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
400
500
600
700
800
900
1000
Versuchstemp. in °C
CO_2
Luft
N_2

Fig. 9

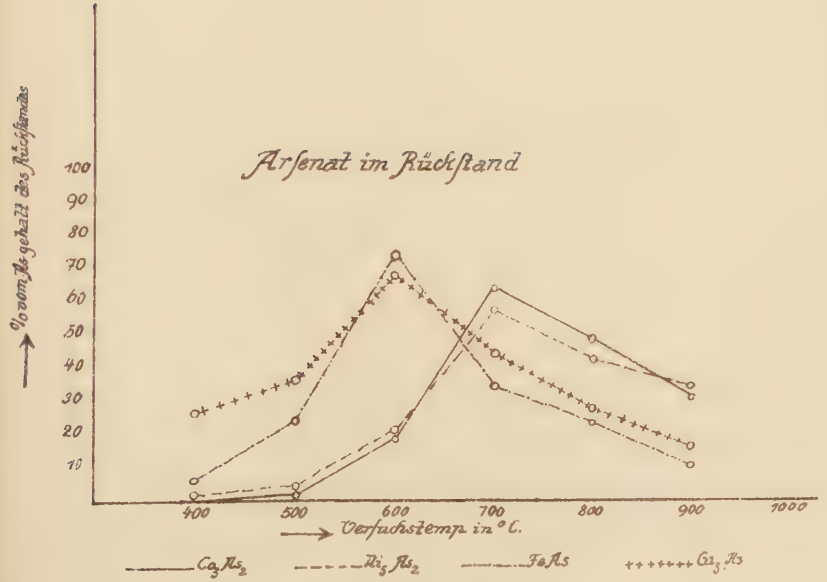

Arsenat im Rückstand
% vom As gehalt des Rückstandes
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
400
500
600
700
800
900
1000
Versuchstemp. in °C.
Co_3As_2
Ni_3As_2
FeAs
Cu_3As

Fig. 10

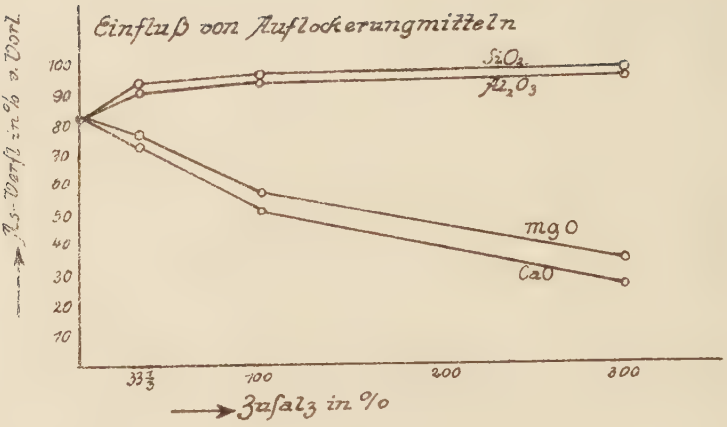

Einfluß von Auflockerungmitteln
SiO_2
Al_2O_3
MgO
CaO
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
33⅓
100
200
300
Zusatz in %

Fig.11

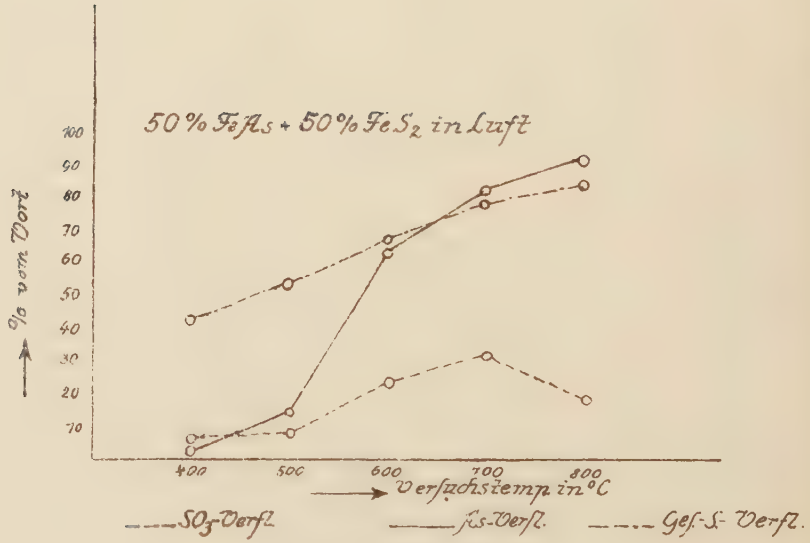

50 % $FeAs_2$ + 50 % FeS_2 in Luft
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
400
500
600
700
800
Versuchstemp. in °C
SO_3-Verfl.
As_2S_3-Verfl.
Ges.-S- Verfl.

Fig.12

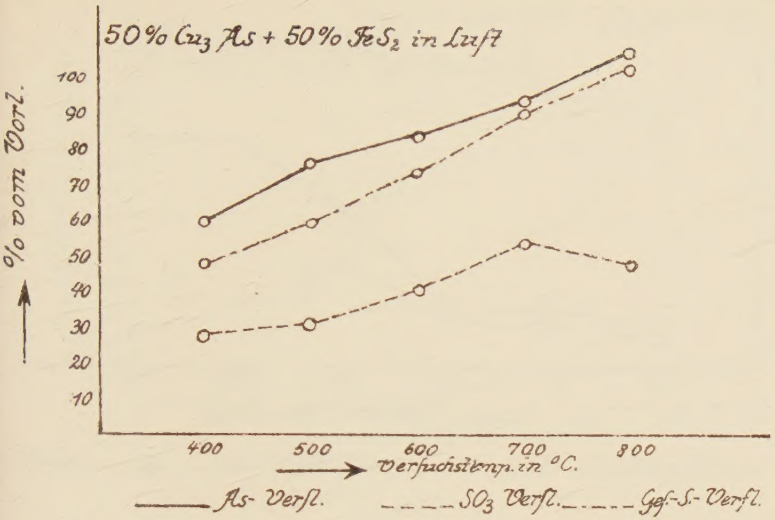

50% Cu3 As + 50% FeS2 in Luft
% von Vorl.
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
400
500
600
700
800
Versuchstemp. in °C.
As- Versl.
SO3 Versl.
Ges-S- Versl.

Fig.13

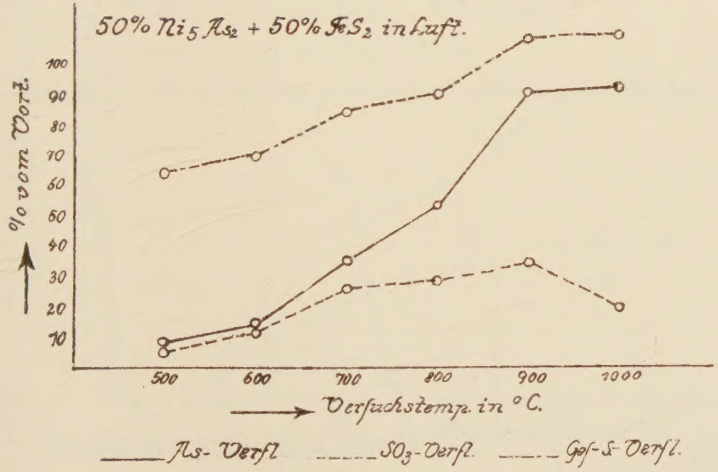

50% Ni5 As2 + 50% FeS2 in Luft.
% von Vorl.
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
500
600
700
800
900
1000
Versuchstemp. in °C.
As- Versl
SO3- Versl.
Ges-S- Versl.

Fig.14

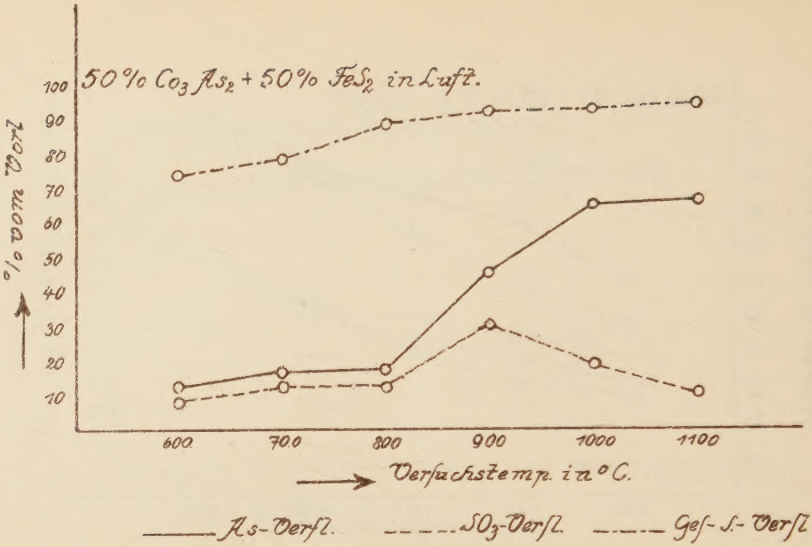

50 % Co_3As_2 + 50 % FeS_2 in Luft.
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
600
700
800
900
1000
1100
Versuchstemp. in °C.
As-Verfl.
SO_3-Verfl.
Ges.-S.-Verfl

Fig.15

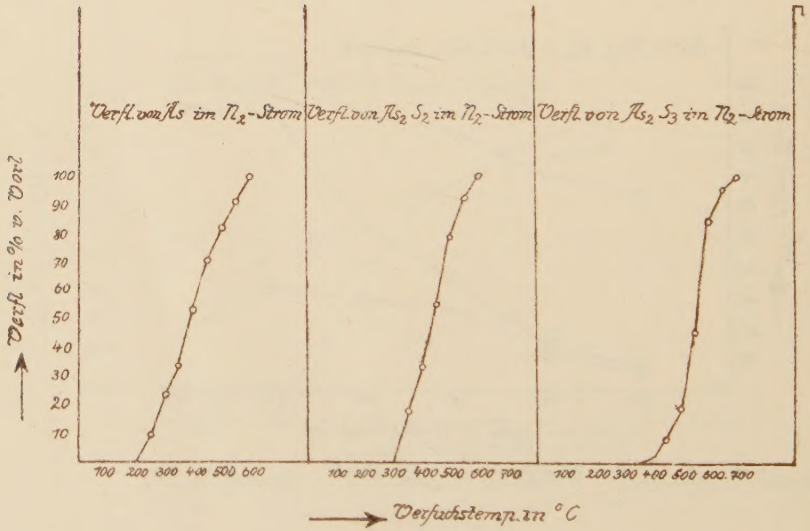

Verfl. von As im N_2-Strom
Verfl. von As_2S_2 S_2 im N_2-Strom
Verfl. von As_2S_3 in N_2-Strom
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
700 200 300 400 500 600
100 200 300 400 500 600 700
100 200 300 400 500 600 700
Versuchstemp. in °C

Fig.16

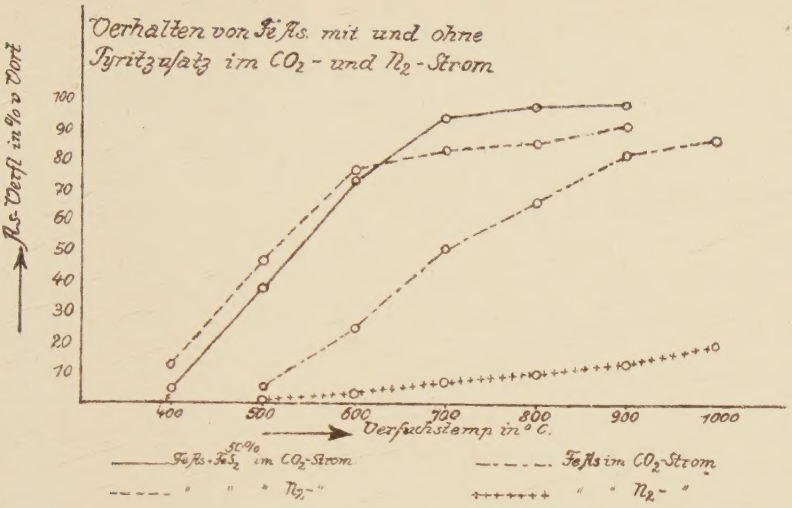

Verhalten von FeAs. mit und ohne
Pyritzusatz im CO_2 - und N_2 - Strom
As-Verfl. in % v. Vorl.
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
400
500
600
700
800
900
1000
Versuchstemp in °C.
FeAs + 50% FeS_2 im CO_2-Strom
FeAs im CO_2-Strom
" " " N_2 - "
" " " N_2 - "

Fig.17

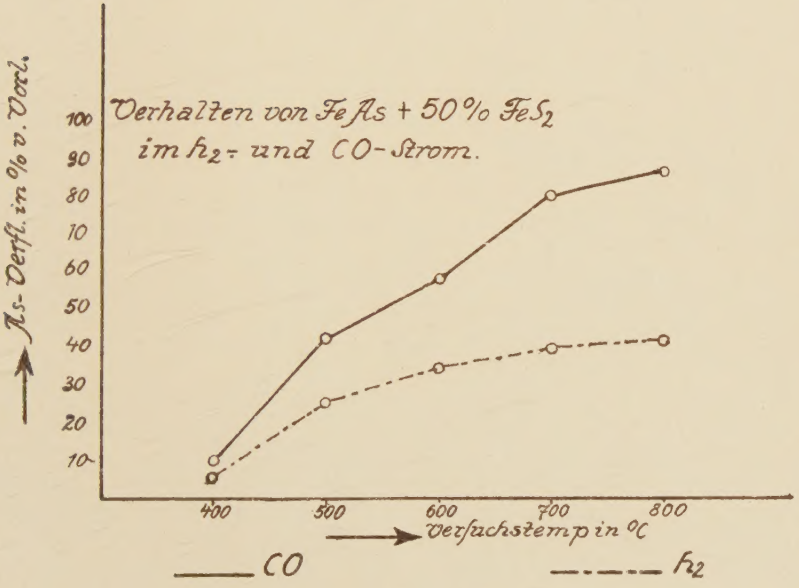

As- Verfl. in % v. Vorl.
Verhalten von FeAs + 50% FeS_2
im h_2 - und CO - Strom.
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
400
500
600
700
800
Versuchstemp in °C
CO
h_2

Fig.18